



**Уральский
федеральный
университет**

имени первого Президента
России Б.Н.Ельцина

**Институт
материаловедения
и металлургии**

**Н. Г. АГЕЕВ
С. С. НАБОЙЧЕНКО**

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПАКЕТА ПРИКЛАДНЫХ ПРОГРАММ HSC CHEMISTRY

Учебное пособие

Министерство образования и науки Российской Федерации
Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина

Н. Г. Агеев, С. С. Набойченко

Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ
для студентов, обучающихся по направлению подготовки
«Металлургия»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2016

УДК 669.04:004.9(075.8)

ББК 34.3-057.3я73

A23

Рецензенты:

завкафедрой канд. техн. наук, доц. *В. М. Алкацев* (Сев.-Кавказ. горно-металлург. ин-т (Гос. технолог. ун-т);

начальник инженер. центра ОАО «Челябинский цинковый завод» д-р техн. наук, проф. *П. А. Козлов*

Научный редактор — чл.-кор. РАН, проф. *С. С. Набойченко*

Агеев, Н. Г.

A23 **Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry : учеб. пособие / Н. Г. Агеев, С. С. Набойченко. — Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2016. — 124 с.**

ISBN 978-5-7996-1713-4

В учебном пособии приведены примеры расчета термодинамических, теплотехнических и технологических задач, наиболее распространенных в практической деятельности металлургов и в учебном процессе. Для решения задач использованы возможности пакета прикладных программ HSC Chemistry, разработанного специалистами исследовательского центра фирмы Outotec.

Решение примеров позволяет пошагово реализовать алгоритм расчета, от постановки задачи, ее записи средствами программ пакета до решения и получения результатов и их правильной интерпретации в терминах, понятных специалистам-металлургам.

Пакет может быть с успехом использован при подготовке бакалавров, специалистов и магистров, специализирующихся по направлениям металлургии и химической технологии.

Библиогр.: 4 назв. Табл. 1. Рис. 76.

УДК 669.04:004.9(075.8)

ББК 34.3-057.3я73

Учебное издание

Агеев Никифор Георгиевич, **Набойченко** Станислав Степанович

Металлургические расчеты с использованием пакета прикладных программ HSC Chemistry

Подписано в печать 25.03.2016. Формат 70×100/16.

Бумага писчая. Печать цифровая Гарнитура Newton.

Уч.-изд. л. 6,8. Усл. печ. л. 10,0. Тираж 100 экз. Заказ 64.

Издательство Уральского университета

Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ

620049, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 5. Тел.: 8(343)375-48-25, 375-46-85, 374-19-41.

E-mail: rio@urfu.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ

620075, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4. Тел.: 8(343) 350-56-64, 350-90-13. Факс: 8(343) 358-93-06.

E-mail: press-urfu@mail.ru

ISBN 978-5-7996-1713-4

© Уральский федеральный
университет, 2016

Введение

Технологические процессы производства металлов из первичного и вторичного сырья по своей сути являются совокупностью химических реакций, сопровождающихся тепловыми эффектами, в ходе которых происходит образование новых фаз. В одну из таких фаз, являющуюся целевым продуктом, стремятся как можно полнее извлечь металл из исходного сырья, в другие — перевести сопутствующие ненужные компоненты.

Анализируя существующий или создавая новый технологический процесс, специалист должен ответить на ряд вопросов. Возможны ли определенные химические реакции (окисление, восстановление, сульфидирование и т. п.) между компонентами сырья, подаваемого дутья и вспомогательных материалов (флюсов, например) в условиях, которые могут быть созданы или достигаются в действующих технологических агрегатах? В каком количестве будут получены продукты и каков их состав? Каковы равновесные составы контактирующих фаз? Достаточно ли выделяющегося тепла химических реакций для поддержания требуемой температуры, если нет, то какое количество топлива или энергии потребуется?

В гидрометаллургических процессах возникают вопросы, связанные с расчетом рН образования осадков при очистке растворов от примесей, величинами окислительно-восстановительных потенциалов, достаточных для протекания реакций. Результаты электрохимических процессов прогнозируют на основе расчетов электродных потенциалов.

Ответы на перечисленные выше вопросы требуют проведения термодинамических расчетов, которые базируются на известных законах физической химии. Помимо того, что такие расчеты довольно трудоемки и многостадийны, они требуют исходных термодинамических данных. На любой стадии расчета возможны ошибки, способные привести к ошибочным результатам и выводам.

Вместе с тем алгоритмы таких расчетов известны, что и обусловило возможность создания на их базе программ, решающих перечисленные выше задачи. Эти программы, реализованные в виде модулей пакета, доступных через главное меню, автоматически взаимодействуют с базами данных, извлекая из них необходимые термодинамические и иные данные, проводят расчет и выдают его результаты в наиболее удобном для пользователя виде.

От пользователя же требуется корректная постановка задачи и ее «формулировка» (запись) в форме, понятной программам соответствующего модуля. Это требует некоторых знаний особенностей расчетных модулей и физико-химических основ соответствующих расчетов.

Программные модули пакета реализуют технологию электронных таблиц, известную многим пользователям. Однако имеются определенные особенности, которые пользователь должен усвоить в процессе обучения работе с пакетом.

Изложенный ниже материал построен на решении типичных примеров с помощью различных модулей пакета. В ходе этого решения пользователь должен приобрести навыки, достаточные для дальнейшей самостоятельной работы. Решение примеров позволяет пошагово реализовать алгоритм расчета, от постановки задачи, ее записи средствами программ пакета до решения и получения результатов и их правильной интерпретации в терминах, понятных специалистам-металлургам.

Следует отметить, что пакет HSC Chemistry не способен решать задачи, связанные с кинетическими особенностями химических реакций. В этой связи с его помощью невозможно прогнозировать производительность технологических процессов. Такого рода расчеты придется делать вне пакета, иными средствами. По этой же причине термодинамические прогнозы, получаемые при использовании пакета, следует понимать как предварительные, требующие уточнения.

1. Общие сведения о пакете прикладных программ HSC Chemistry

1.1. Назначение пакета

Работа с пакетом, установленным на компьютере (установка описана ниже, см. главу 5), начинается с запуска программы с помощью операционной системы Windows, при этом открывается главное меню (рис. 1).

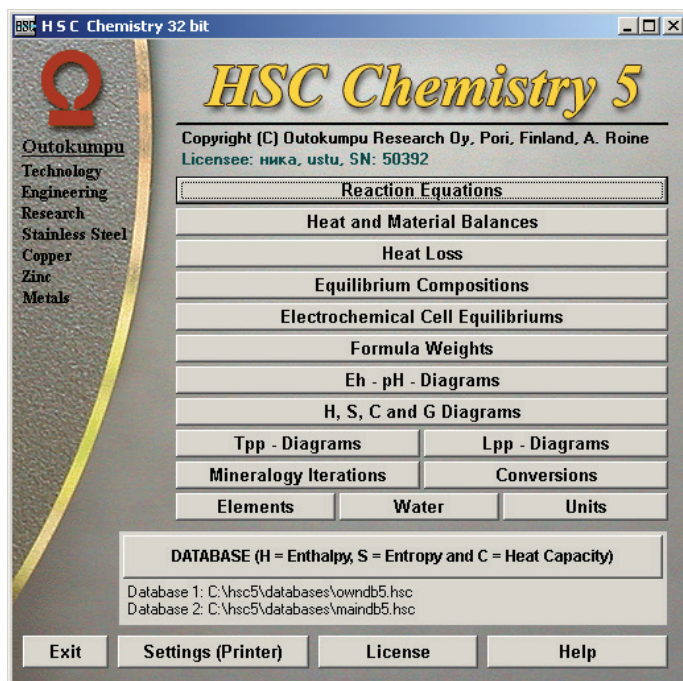


Рис. 1. Главное меню пакета

Вид главного меню зависит от используемой версии пакета. Для любой версии существенно, что меню содержит ряд кнопок, воздействуя на которые указателем и левой кнопкой мыши мы запускаем соответствующие программные модули.

Основные модули пакета следующие:

Reaction Equations — Уравнения реакций — расчет термодинамических функций в интервале температур для индивидуальных веществ или химических реакций;

Heat and Material Balances — Тепловые и материальные балансы — расчет тепловых и материальных балансов;

Heat Loss — Тепловые потери — расчет тепловых потерь за счет теплопроводности, конвекции и излучения;

Equilibrium Composition — Равновесные составы — расчет равновесных составов фаз при наличии обратимых химических реакций;

Electrochemical Cell Equilibriums — Равновесия в электрохимических ячейках — расчет равновесных потенциалов в электрохимических ячейках;

Formula Weihts — Молекулярные массы — расчет молекулярных масс по формулам веществ;

Eh-pH-Diagrams — Диаграммы Пурбе — построение диаграмм Пурбэ;

H, S, C and G Diagrams — Графики термодинамических функций — построение графиков термодинамических функций;

Tpp-Diagrams — Фазовые диаграммы — построение фазовых диаграммы для оценки устойчивости конденсированных фаз при различных термодинамических условиях;

Lpp-Diagrams — Фазовые диаграммы — построение изотермических фазовых диаграмм для систем из трех элементов;

Mineralogy Iterations — Расчет минералогического состава — расчет элементного состава минеральных смесей;

Composition Conversions — Преобразование составов — преобразование минералогического состава в элементный и обратное преобразование;

DATABASE — База данных — работа с базой данных по термодинамическим характеристикам веществ;

Exit — Выход — завершение работы и выход;

Help — Помощь.

1.2. Развитие пакета.

Увеличение функциональных возможностей и числа баз данных

Первые версии пакета были разработаны в 1970-х годах и работали под управлением распространенных в то время операционных систем Unix, MS DOS, а затем Windows, начиная с версии 3.1. По мере развития аппаратных и программных средств персональных компьютеров возможности пакета развивались по линии увеличения числа расчетных модулей и баз данных. Объем основной базы данных по термодинамическим свойствам веществ непрерывно увеличивался, содержимое баз данных редактировалось по мере появления более надежных современных источников.

Развитие функциональных возможностей пакета сопровождалось ростом системных требований к компьютеру в части производительности процессора и объема памяти на диске, однако эти требования всегда оставались весьма умеренными, что обеспечивало эффективное использование пакета на любом офисном компьютере или ноутбуке. Основные системные требования для установки пакета приведены в таблице на с. 8.

Наиболее мощная версия пакета HSC-8.0 выпущена в продажу в октябре 2014 года. В этой версии, предназначенной для работы под управлением операционной системы Windows 7 или Windows 8 (в том числе 64-битной), расширен набор вычислительных модулей, увеличен объем основной базы данных до 28 000 веществ, термодинамические параметры 1300 веществ в базе данных исправлены на более современные.

В этой версии добавлено два новых вычислительных модуля для расчета термодинамических характеристик веществ по молекулярным параметрам (Benson) и для расчета эксергии (Exergy). Встроенный эмулятор Excel поддерживает работу пакета с версиями Excel до 2010 года, позволяя работать с файлами.xlsx, что было недоступно в более ранних версиях пакета. Прделана большая работа, направленная на создание максимально удобной среды для пользователя. Главное меню пакета выполнено так, что пользователь может настроить его в соответствии со своими задачами, убрав неиспользуемые модули с рабочего стола. Интерфейс пользователя на всех этапах работы стал еще более интуитивно понятным, а рабочие окна — более информативными.

Системные требования при установке пакета на компьютер

Характеристики	Версия пакета				
	4.0	5.0–5.12	6.0–6.12	7.0	8.0
	Показатели				
Тактовая частота процессора, МГц	>60	>100	>400	>400	Н. д.
Оперативная память, Мбайт	>16	>64	>256	>256	Н. д.
Свободное пространство на диске (при установке), Мбайт	13–19	55	420	500	Н. д.
Сетевой/локальный	Локальный	Сетевой/локальный	Сетевой/локальный	Сетевой/локальный	Сетевой/локальный
Операционная система	Windows 95/98/NT	Windows 95/98/ME/2000/XP	Windows 98/NT/ME/2000/XP	Windows 2000/XP/Vista	Windows 7/8
Год выпуска	1999	2002	2006/2007	2009	2014
Разработчик	Outokumpu	Outokumpu	Outokumpu	Outotec	Outotec
База данных, кол-во веществ	16 000	17 000	22 000	25 000	28 000
Всего баз данных	3	5	11	12	12
Расчетных модулей	13	15	19	22	24

От версии к версии перерабатывается также руководство по модулям пакета, при этом наличие файлов, содержащих примеры решения задач в каждом модуле, существенно упрощает освоение пакета. Контекстно-чувствительная помощь позволяет обращаться к соответствующим описаниям модулей.

Некоторым недостатком пакета является то, что все элементы интерфейса (команды, экраны помощи, описания) используют английский язык, что затрудняет освоение. К сожалению, не поддерживается русский алфавит, по этой причине даже комментарии, названия технологических потоков и прочее приходится писать на английском.

1.3. Состав пакета, взаимодействие основных модулей

Пакет программ HSC Chemistry состоит из набора функциональных модулей, каждый из которых предназначен для выполнения определенных термодинамических или теплотехнических расчетов, определения рационального состава сырья и других вычислительных и моделирующих операций. Набор модулей зависит от версии пакета. К основным модулям (см. с. 6) добавлены такие:

SIM — Flowsheet Simulation — Моделирование технологических схем — графическое представление и моделирование материальных потоков в технологических схемах;

Geo — данные по **минералогическому и элементному** составу сырья различных месторождений.

Все модули представлены соответствующими кнопками в главном меню. В последней версии HSC Chemistry 8.0 пользователь может компоновать меню в соответствии со своими предпочтениями, в более ранних версиях главное меню содержит фиксированный набор кнопок.

При запуске любого модуля пользователь оказывается в системе многоуровневых контекстно-чувствительных меню, используя которые вводит исходные данные для решения задачи и получает результат ее решения. Все модули используют технологию электронных таблиц, и работа с ними мало отличается от работы в привычной многим среде Excel или иных электронных таблиц. Небольшие отличия имеются, но они осваиваются достаточно быстро.

Другая особенность пакета — использование оконного интерфейса — также не является препятствием для его освоения и последующего применения на практике.

Еще одной важнейшей особенностью пакета является то, что программные модули автоматически взаимодействуют с базами данных, заимствуя из них необходимые для расчета справочные данные (стандартные значения энтальпии, энтропии, эмпирические коэффициенты для расчета мольной теплоемкости, коэффициенты теплопроводности материалов, степени черноты материалов и др.) и расчетные формулы (в определенных случаях). Это требует от пользователя аккуратности при вводе формул веществ и записи исходной задачи, впрочем при наличии ошибок пользователя программы пакета выдают сооб-

щения, с помощью которых поиск и устранение ошибок значительно облегчаются.

Не следует преувеличивать возможности пакета, поскольку он всего лишь реализует известные алгоритмы расчета, многократно сокращая необходимое для решения задачи время и избавляя пользователя от ошибок, возможных в процессе вычислений. Крайне важно, чтобы пользователь представлял себе основы методов расчета и использовал корректные исходные данные. Эти знания необходимы также для правильной интерпретации результатов расчетов, выполненных программами, входящими в пакет.

Предполагается, что пользователь имеет достаточную подготовку в области химической термодинамики, теплофизики и теплотехники, а также владеет приемами ручного расчета материальных и тепловых балансов металлургических процессов. Поскольку эти знания и навыки формируются на предыдущем этапе обучения, пакет может быть с успехом использован при подготовке бакалавров, специалистов и магистров, специализирующихся по направлениям металлургии и химической технологии.

1.4. Базы данных в составе пакета

В составе пакета HSC Chemistry в зависимости от версии содержатся несколько баз данных, основные из них следующие:

- 1) справочные данные по термодинамическим свойствам неорганических и органических веществ;
- 2) справочник по свойствам химических элементов;
- 3) справочник по единицам измерений физических величин и соотношениям между этими единицами в различных системах;
- 4) коэффициенты теплопроводности материалов;
- 5) коэффициенты теплодачи при разных режимах конвекции;
- 6) коэффициенты излучения.

В наиболее продвинутых версиях имеются и другие базы данных, в частности, по составам минералов, составам руд различных месторождений, географическому расположению месторождений.

Одной из наиболее важных и обширных баз данных является база справочных данных по термодинамическим свойствам неорганиче-

ских и органических веществ. В зависимости от версии пакета в этой базе приведены термодинамические справочные данные по 15–28 тысячам веществ. Для металлургических расчетов важно, что в базе данных представлены характеристики оксидов, сульфидов, силикатов, галогенидов и других соединений металлов, входящих в состав первичного и вторичного сырья. При составлении базы данных реферировано более 1500 литературных источников, в этой работе приняли участие несколько десятков авторитетных зарубежных организаций, включая университеты и исследовательские институты. В результате можно утверждать, что приведенные в базе данных сведения заимствованы из современных источников и являются достаточно надежными. Степень надежности данных, впрочем, индексирована, это позволяет оценить ее для любого из веществ.

Кроме того, данная база позволяет расширение. В единичных случаях, когда в базе данных отсутствуют необходимые сведения (для соединений редких металлов, например, или нечасто встречающихся соединений, таких как интерметаллиды) нужные сведения могут быть обнаружены в узкоспециализированной литературе или получены экспериментально. Структура базы данных позволяет стандартизировать эти сведения и ввести их в пользовательскую базу данных. В дальнейшем программные модули могут использовать данные из пользовательской базы в расчетах.

Обращение к базе данных по термодинамическим свойствам веществ может быть выполнено из главного меню пакета при использовании кнопки DATABASE (H — Entalpy, S — Entropy and C — Heat Capacity). При этом открывается следующее окно главного меню базы данных (рис. 2).

Для поиска термодинамических свойств вещества при этом возможно несколько путей, наиболее простой следующий. Воспользуемся кнопкой Search Species with Given Elements (Поиск веществ по заданным элементам). На экран выведется периодическая система Д. И. Менделеева (рис. 3).

Укажем элементы, из которых состоит вещество, например CuFeS_2 . Для этого курсором укажем на кнопку Cu и щелкнем по левой кнопке мыши. В окне ввода **Please Select Elements** появится Cu. Также укажем и на другие элементы.

Установим переключатели Search Mode (Найти для следующих состояний) в нижней части окна в положение, соответствующее инте-

ресующим нас состояниям веществ: Gas — газообразные, Condensed — конденсированные (жидкие или твердые), Gas Ions — ионы в газовой фазе, Aqueous Ions — ионы в электролите, Liquids — жидкости, Aqueous neutral — недиссоциированные вещества в растворе.

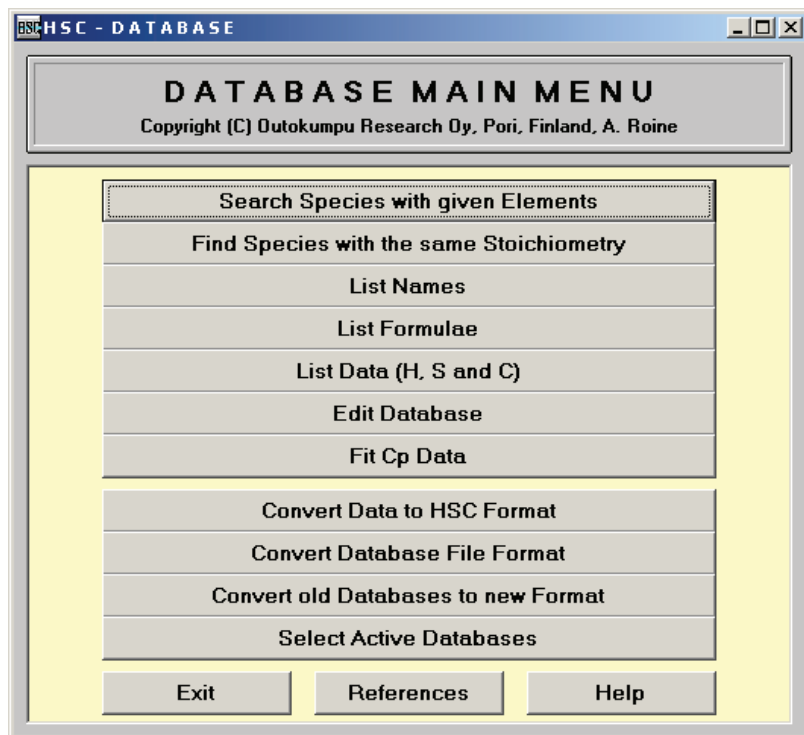


Рис. 2. Главное меню для работы с базой данных по термодинамическим свойствам веществ

Нажмем на находящуюся в нижней части окна справа кнопку ОК — откроется следующее окно **List Species in HSC Database (Список веществ в базе данных)** (рис. 4). Поле этого окна слева содержит панель **Own Database (Пользовательская база данных)**, она пуста, если мы предварительно не поместили туда соответствующие данные. В центре этого окна на панели **Main Database** выведен список веществ, в состав которых входят выбранные нами ранее элементы. Найдём в списке интересующее нас вещество, для чего курсором укажем на CuFeS_2 и выделим его щелчком по левой кнопке мыши. Номер и формула CuFeS_2 появятся на панели над кнопкой Show Data (Показать данные). Щелкнем левой кнопкой мыши по Show Data (Показать данные).

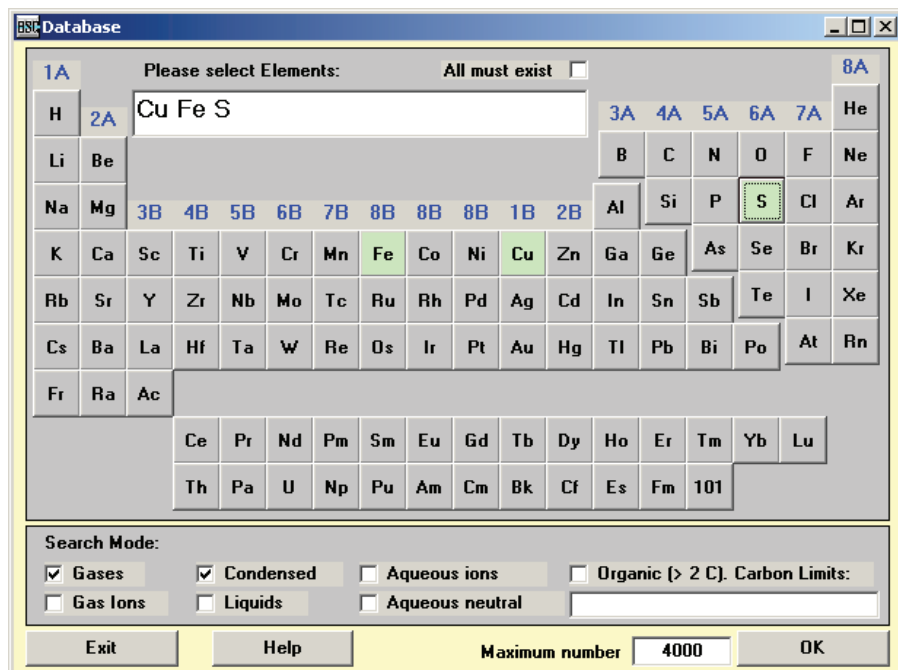


Рис. 3. Окно для выбора элементов

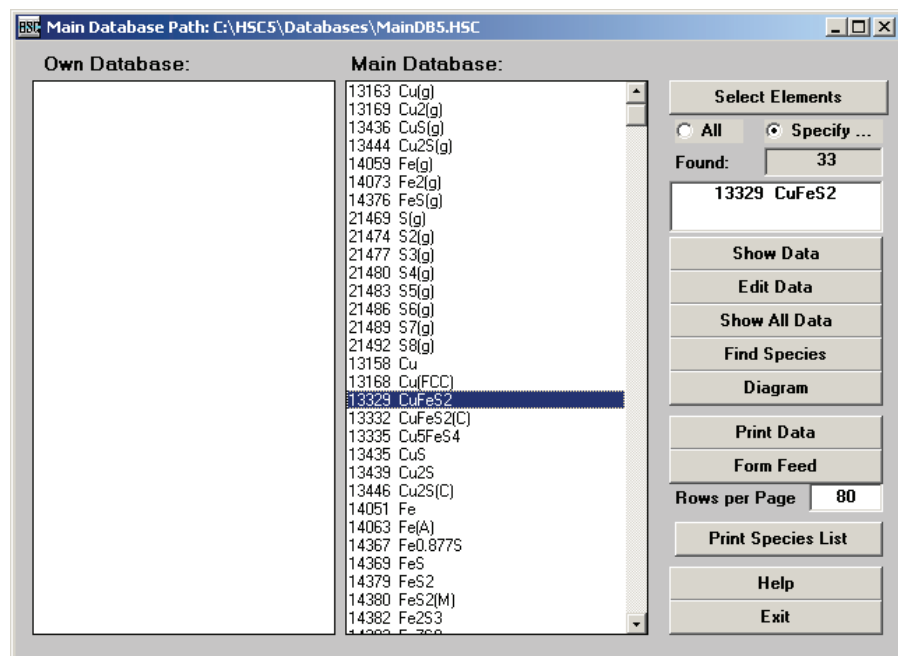


Рис. 4. Окно поиска веществ

В новом окне **View HSC Database Content (Просмотр содержимого базы данных)** (рис. 5) появятся результаты поиска. Элементы рабочего окна следующие. В рамке **Find What (Найдено по...)** перечислены признаки, по которым может осуществляться поиск: Formula — химическая формула; Structural Formula — структурная формула; Chemical Name — химическое наименование; Common Name — общепотребительное наименование; Chem. Abs. Number — номер согласно рубрики Chemical Abstracts.

View HSC - Database Content

Search input: **CuFeS2** Find

Find What:

- ☒ Formula
- ☐ Structural Formula
- ☐ Chemical Name
- ☐ Common Name
- ☐ Chem. Abs. Number

Search From:

- ☒ Main Database
- ☐ Own Database

☐ Criss-Cobble

Units:

- ☐ Calories
- ☒ Joules

Heat Capacity Formula: $C_p = A + B \cdot 10^{-3} \cdot T + C \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + D \cdot 10^{-6} \cdot T^3$

CuFeS2		Copper(II) iron disulfide		1308-56-1				
CuS*FeS		Copper(II) ferrous sulfide		183.513 g/mol				
	H	S	A	B	C	D	T1	T2
	kJ/mol	J/(mol*K)	J/(mol*K)				K	K
\$	-190.372	124.976	86.985	53.555	-5.607	0.000	298.150	830.000
\$	10.083	12.146	-1441.974	1844.977	0.000	0.000	830.000	930.000
\$	0.000	0.000	172.464	0.000	0.000	0.000	930.000	1200.000
	Density	Color	Solubility	Reference			Melting P. K	Boiling P. K
\$	4.200	17.000	0.000	Barin 77			1223.000	0.000
\$	0.000	17.000	0.000	Barin 77				
\$	0.000	17.000	0.000	Barin 77				

Navigation: Data / Print

Buttons: Exit, Help, Print Setup, Clear, Print, Print All, Copy, List

Рис. 5. Окно содержимого базы данных для CuFeS_2

В рамке **Search From (Найдено в...)** показан источник данных Main Database или Own Database (Главная или Пользовательская база).

По умолчанию пакет выдает данные в калориях и производных от них единицах. Для перевода численных характеристик в джоули требуется переключатель в рамке **Units (Единицы измерений)** поставить в позицию Joules (Джоули).

Логическая структура базы данных следующая. Для каждого вещества в базе содержится одна или несколько записей (строки таблицы базы данных). Каждая запись является совокупностью полей (столбцов).

Поля записи следующие. Первое поле не имеет заголовка и содержит сведения об агрегатном состоянии вещества, для которого приведена данная запись. Буква в этом поле соответствует твердому (s — solid), жидкому (l — liquid) или газообразному (g — gas) состоянию вещества. Поскольку в твердом состоянии вещество может существовать в различном кристаллическом виде, возможен вариант, когда для одного и того же вещества в базе данных присутствуют несколько записей, характеризующихся буквой s.

Второе поле имеет заголовок H и содержит величину стандартной энтальпии образования данного вещества из элементов. Наименование единицы измерения — килоджоуль на моль.

Третье поле озаглавлено S, в нем приведена стандартная энтропия образования вещества. Наименование единицы измерения — джоуль на моль-кельвин. Следующие четыре поля, обозначенные в заголовках A, B, C, D, содержат значения эмпирических коэффициентов для расчета мольной теплоемкости по формуле

$$C_p = A + B \cdot 10^{-3} T + C \cdot 10^5 T^{-2} + D \cdot 10^{-6} T^2,$$

где T — температура, К, для которой проводится расчет.

В двух следующих полях, T1 и T2, приведены границы температурного диапазона, в пределах которого действуют соответствующие значения коэффициентов A, B, C, D. Температуры приведены в кельвинах.

Поле Density содержит значения плотности, г/см³, для комнатной температуры.

Поля Color и Solubility предназначены для отображения числового кода для воспроизведения цвета и численного значения растворимости вещества в воде при обычной температуре. Однако в описании пакета присутствует указание того, что эти сведения будут приведены в более поздних версиях базы данных. Будет правильным игнорировать содержимое этих полей.

В поле Reference приведена краткая ссылка на источник, откуда заимствованы данные. В описании пакета сказано, как эту краткую ссылку можно развернуть в полное библиографическое описание источника. Следует отметить, что среди источников немало и отечественных справочников.

Последние два поля, Melting Point и Boiling Point, отведены для указания температур плавления и испарения вещества. Отсутствие температуры плавления может означать, что данное вещество разлагается до достижения температуры плавления. Температуры кипения многих веществ экспериментально не определены, поэтому следует критически относиться к значениям в поле Boiling Point. Нулевое значение в этом поле следует понимать как отсутствие данных.

Рассмотрим, какая информация содержится в базе данных для выбранного нами вещества. Приведены химическая и структурная формулы, а также общеупотребительное и химическое наименование. Приведен номер согласно классификатору Chemical Abstracts, для нашего вещества он 1308—56—1. Рассчитана молярная масса этого соединения, равная 183.513 г. Далее приведены значения стандартной энтальпии, кДж/моль, и энтропии, Дж/(моль·К). Значения коэффициентов полинома для расчета молярной теплоемкости даны для трех диапазонов температур, К: 298—830, 830—930 и 930—1200 соответственно. Во всем диапазоне температур вещество остается в твердом состоянии. Температура плавления CuFeS_2 равна 1223 К. Приведено также значение плотности (при комнатной температуре), равное 4.2 г/см³.

В списке веществ на рис. 4 присутствует два вещества, состав которых соответствует формуле CuFeS_2 , их номера в списке 13329 и 13332, для последнего формула записана как CuFeS_2 (C). Различаются они кристаллическим строением, поэтому имеют разные термодинамические характеристики, плотность, температуру плавления и другие свойства. В частности, CuFeS_2 (C) означает халькопирит — весьма распространенный медный минерал, входящий в состав сульфидных медных руд.

Рассмотрим пару FeS_2 и FeS_2 (M). Первое из веществ — это пирит, распространенный сульфидный минерал железа. Второе вещество — марказит, встречается в составе руд значительно реже. Если для пирита температура плавления 1440 К и плотность 5.02 г/см³, то для марказита — 723 К и 4.87 г/см³ соответственно. Естественно, что отличаются стандартные значения энтальпии, энтропии и коэффициентов для расчета молярной теплоемкости.

Особенно много минеральных форм при одинаковой формуле имеют Al_2O_3 (5 минералов), SiO_2 (10 минералов), а также силикаты, шпинели, алюмосиликаты и оксиды поливалентных металлов. Поэтому в расчетах нужно корректно указывать вещества в составе сырья и по-

лученных продуктов, обращая внимание также и на минеральную форму химических соединений, если она известна.

В некоторых случаях требуется провести термодинамические расчеты при значениях температур, превышающих верхний предел T_2 , выше которого эмпирические коэффициенты для расчета мольной теплоемкости отсутствуют. Чтобы расчет был возможен, необходимо экстраполировать зависимость мольной теплоемкости в область высоких температур. В пакете HSC Chemistry экстраполяция осуществляется по методу Criss-Cobble. Чтобы разрешить экстраполяцию термодинамических данных, необходимо установить галочку в соответствующем поле окна **View HSC Database Content (Просмотр содержания базы данных)** (см. рис. 5).

Помимо основной базы данных, фактически являющейся электронным справочником по термодинамическим свойствам веществ, в составе пакета HSC Chemistry присутствует справочник по свойствам химических элементов. Для обращения к этой базе данных в главном меню имеется кнопка **Elements (Свойства элементов)**, щелчком по которой откроется соответствующее окно (рис. 6).

Property	Units	Cu	Zn	Ga	Ge
1 Atomic Number		29	30	31	32
2 Symbol		Cu	Zn	Ga	Ge
3 Name		Copper	Zinc	Gallium	Germanium
4 Atomic Weight	g/mol	63.5460	65.3900	69.7230	72.6100
5 Oxidation States, Most Stable		2	2	3	
6 Oxidation States		2,1	2	3	
7 Density	g/ml	8.96	7.14	5.91	5.32
8 Electron Configuration		(Ar)3d104s1	(Ar)3d104s2	(Ar)3d104s2p1	(Ar)3d104s2p2
9 Melting Point	K	1357.6	692.73	302.9	1210
10 Melting Point Pressure	atm	1	1	1	
11 Boiling Point	K	2836	1180	2478	3100
12 Electronegativity		1.9	1.65	1.81	2.0
13 Heat of Vaporization	kJ/mol	300.3	115.3	258.7	330
14 Heat of Fusion	kJ/mol	13.05	7.322	5.59	36.5
15 Electrical Conductivity	E6/(ohm*cm)	0.596	0.166	0.0678	1.45E-01
16 Thermal Conductivity	W/(cm*K)	4.01	1.16	0.406	0.59
17 Specific Heat Capacity	J/(g*K)	0.38	0.39	0.37	0.3
18 First Ionization Potential	V	7.726	9.394	5.999	7.86
19 Atomic Volume	ml/mol	7.1	9.2	11.8	13
20 Atomic Radius	Å	1.57	1.53	1.81	1.4
21 Covalent Radius	Å	1.17	1.25	1.26	1.2
22 Crystal Structure		face centered cubic	hexagonal	orthorhombic	cubic, face centered
23 Acid-Base Properties		basic	amphoteric	amphoteric	amphoteric

Рис. 6. Свойства элементов

Для каждого химического элемента в этой базе перечислено 55 свойств, в числе которых важнейшие физические и химические характеристики (атомная масса, плотность, температуры плавления и кипения, электро- и теплопроводность, потенциал ионизации, атомный радиус, строение электронных оболочек, электроотрицательность, степени окисления, кислотно-основные свойства и др.). Для быстрого перехода к поиску свойств любого элемента можно воспользоваться кнопкой **Diagram** (Периодическая система), щелкнув по которой вызываем окно с изображением периодической системы элементов Д. И. Менделеева, в ней выбираем и щелкаем кнопку интересующего нас элемента. Его свойства будут выведены в первом столбце окна, изображенного на рис. 6. Обозначение единиц измерения приведено в столбце **Units**.

Еще одна база данных в составе пакета содержит сведения об единицах измерений физических величин и соотношениях между единицами измерений в разных системах. Для обращения к этой базе в главном меню пакета следует щелкнуть кнопку **Units** (Единицы измерений).

Открывающееся окно **Units Conversion** (рис. 7) содержит несколько рабочих листов (**Convert**, **Units**, **Constants**, **Mesh**, **Air**, **H₂O**), по умолчанию доступен лист **Convert**.

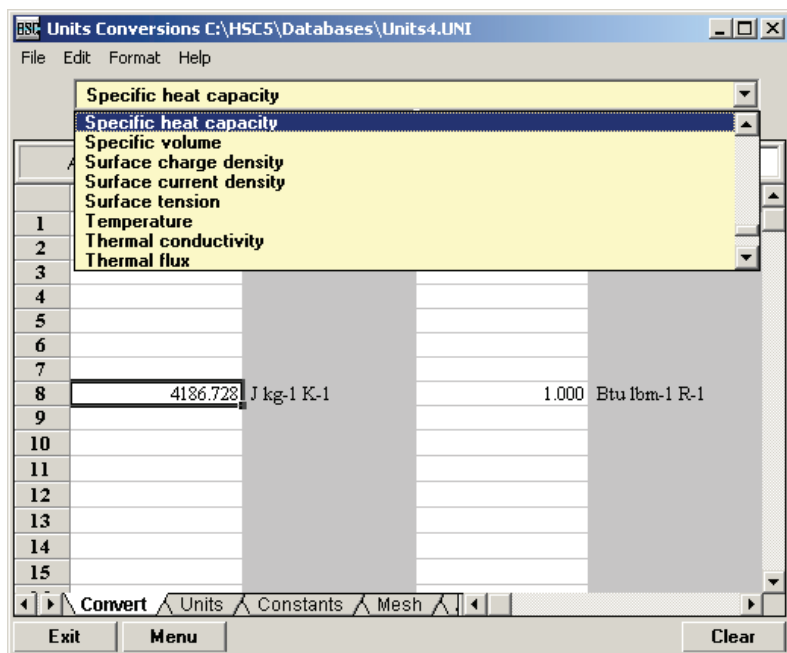


Рис. 7. Окно преобразования единиц измерений физических величин

Предположим, при чтении иностранной статьи мы нашли, что величина удельной теплоемкости некоего материала равна $55 \text{ Btu}/(\text{lb} \cdot \text{R})$ — британских тепловых единиц на фунт градус Ренкина. Чему равна удельная теплоемкость в привычных единицах системы СИ? Для того чтобы установить это соответствие, используем возможности пакета HSC Chemistry. Заходим в окно преобразования единиц измерений (рис. 7), обращаемся к списку единиц измерений и выбираем в нем (указателем мыши и левой кнопкой) Specific heat capacity (Удельная теплоемкость).

Окно преобразований (рис. 8) содержит четыре столбца Data1, Units 1, Data 2, Units 2. Соответствующие им выше расположенные ячейки предназначены для выбора единиц измерений и десятичных множителей при них. В правой части этих ячеек надо щелкнуть по кнопке со стрелкой, при этом раскрывается список, из которого надо выбрать необходимое.

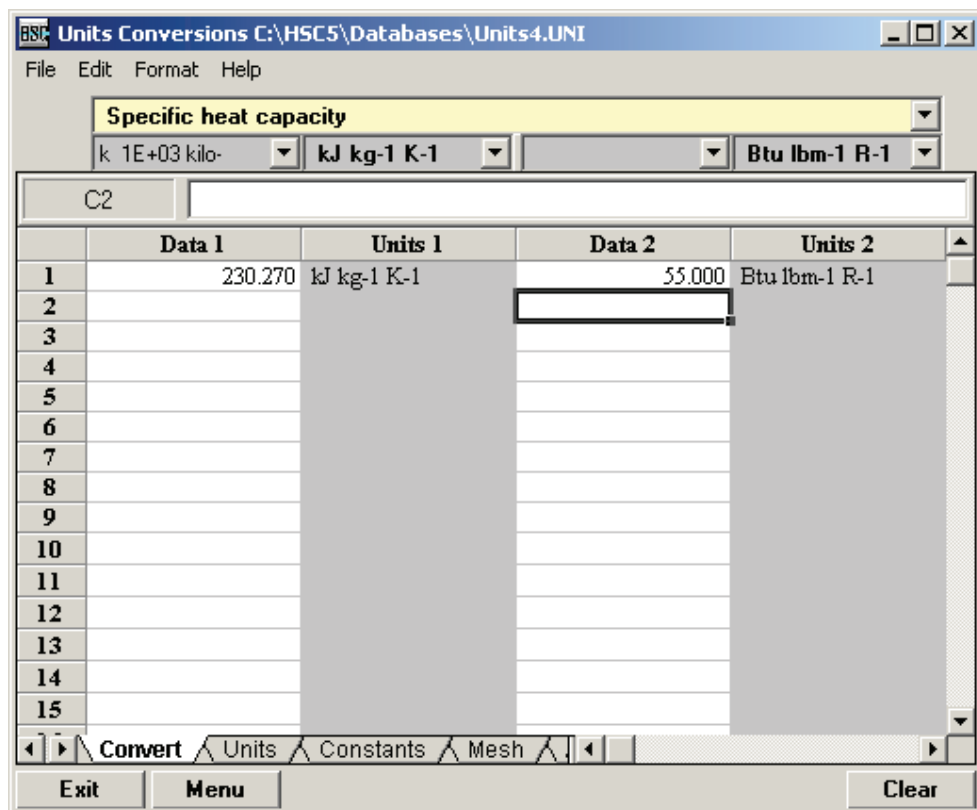


Рис. 8. Перевод единиц измерений в систему СИ

Далее задаем значение в ячейке столбца Data 2 и нажимаем Enter, в этой же строке слева в столбце Data 1 будет значение, эквивалентное заданному: 55 Btu/(lb·R) равно 230.270 кДж/(кг·К).

Перейдя на закладку листа Units, обнаружим таблицу соответствия величин разных систем между собой. В таблице приведены коэффициенты для пересчета единиц одной системы в другую.

Закладка Constants открывает список из 56 важнейших физических и химических констант (рис. 9). Предположим, по ходу расчета технологического процесса нам понадобилось значение константы Фарадея. Переходим на закладку Constants, с помощью полосы прокрутки на правой стороне окна просматриваем список, пока не найдем нужную нам константу Faradey constant, ее традиционное обозначение F, она равна $9.649 \cdot 10^4$ Кл/моль.

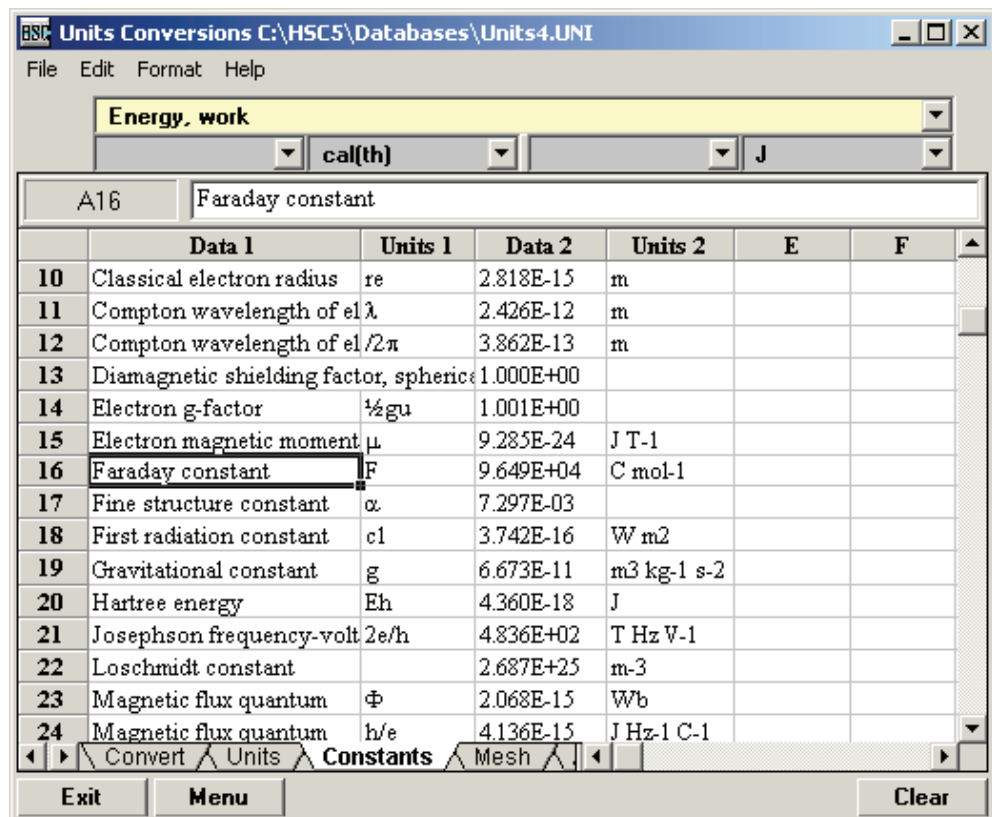


Рис. 9. Основные физические и химические константы

На закладке **Mesh** приведена шкала для перевода стандартного размера сит в размеры частиц материала в миллиметрах. Наиболее часто материал перед обогащением измельчают до размера —200 меш, что соответствует крупности частиц менее 0.074 мм. А чему соответствует размер 0.053 мм? Используя ситовую шкалу на закладке **Mesh**, легко ответим: —270 меш.

Закладка **Air** содержит таблицы состава атмосферного воздуха в объемных и массовых процентах, а также таблицы абсолютного (кг/м^3) и относительного влагосодержания. Например, нас интересует абсолютное влагосодержание воздуха при 26°C и относительной влажности 60 %. Этим параметрам соответствует значение 16.204 г/нм^3 (нм^3 — «нормальный» метр кубический, приведенный к температуре 0°C и давлению 101.3 кПа), или $16.204 \cdot 273/(273 + 26) = 14.79 \text{ г/м}^3$ воздуха при температуре 26°C .

На последней закладке **Water** приведены значения давления насыщенного водяного пара в зависимости от температуры. Каково, например, давление в автоклаве при температуре 120°C ? Задав температуру, определяем по таблице, что оно равно 198.54 кПа, или 1.96 атм.

В составе пакета присутствуют и другие базы данных, содержание и логическая структура которых будут рассмотрены в следующих главах, посвященных описанию расчетных модулей.

Наличие многочисленных баз данных позволяет пользователю пакета HSC Chemistry в большинстве случаев обойтись при выполнении расчетов без справочников, заимствуя необходимые данные из соответствующих баз. Еще раз следует подчеркнуть, что расчетные модули пакета обращаются к базам данных автоматически по мере необходимости, в этом случае пользователь освобожден от обязанности просмотра баз данных и ручного поиска.

2. Термодинамические расчеты

2.1. Модуль Reaction Equation (Уравнения реакций)

Модуль предназначен для расчета термодинамических функций (мольной теплоемкости энтальпии, энтропии, энергии Гиббса) индивидуального вещества либо изменения этих термодинамических функций в ходе химической реакции.

Для расчета термодинамических функций, характеризующих *индивидуальное вещество*, используются хранящиеся в базе данных стандартные значения энтальпии H_{298} , энтропии S_{298} , и коэффициентов полинома A, B, C, D , по которому рассчитывается значение мольной теплоемкости при произвольно заданной температуре T в соответствии с выражением (1).

Энтальпия индивидуального вещества при температуре T , отличающейся от стандартной, равной 298 К, рассчитывается по формуле

$$H_T = H_{298} + \int_{298}^T C_p \cdot dT + \sum H_{\Phi}, \quad (1)$$

где H_{298} — значение энтальпии данного вещества в стандартных условиях; C_p — мольная теплоемкость; $\sum H_{\Phi}$ — энтальпия фазовых переходов (полиморфные превращения, плавление, испарение).

Величина энтропии определяется как

$$S_T = S_{298} + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} \cdot dT + \frac{\sum H_{\Phi}}{T}, \quad (2)$$

где S_{298} — значение энтропии данного вещества в стандартных условиях; C_p — мольная теплоемкость; $\frac{\sum H_{\Phi}}{T}$ — энтропия фазовых переходов (полиморфные превращения, плавление, испарение).

Энергия Гиббса для данного вещества рассчитывается по формуле

$$G_T = H_T - T S_T.$$

Основной сложностью в расчете термодинамических характеристик вещества при произвольной температуре является вычисление температурных поправок в виде интегралов в выражениях (1) и (2). Для упрощения вычислительных процедур без использования компьютера ранее использовали методы приближенных вычислений, например метод Темкина — Шварцмана. Однако и в этом случае расчет представлял собой довольно длинную рутинную последовательность вычислений и предполагал необходимость обращения к справочным данным, которые заимствовали из литературы.

Поскольку алгоритм вычисления термодинамических функций известен и одинаков для любых веществ, на его базе создан программный модуль **Reaction Equations (Уравнения реакций)**.

Определим термодинамические характеристики вещества, например фаялита $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Для этого войдем в главное меню пакета и щелкнем по имеющейся там кнопке Reaction Equations (Уравнения реакций). Откроется окно, содержащее поле для ввода формулы вещества или уравнения химической реакции, озаглавленное **Reaction Equation or Chemical Formula (Уравнение реакции или химическая формула)** (рис. 10).

Рис. 10. Окно ввода для расчета термодинамических характеристик веществ

В поле данного окна укажем химическую формулу фаялита в соответствии с правилами написания формул, принятыми в пакете HSC Chemistry. В частности, при написании формул в пакете нельзя использовать подстрочные и надстрочные символы, все символы необходимо писать в строке. Формула не может начинаться с цифры, в этом случае она должна начинаться символом «звездочка» (*). Заряд ионов обозначается как +2a (двухзарядный катион) или -2a (двухзарядный анион). Общее число символов при написании формулы вещества не должно превышать 24. Варианты написания формул различных веществ приведены ниже.

Обычная химическая запись и соответствующее ей написание формулы в строке ввода следующие:

2FeO · SiO ₂	*2FeO*SiO2
2CaO · SiO ₂	Ca2SiO4
SO ₂	SO2(g)
Cu ²⁺	Cu(+2a)
SO ₄ ²⁻	SO4(-2a)
Al(OH) ₃	Al(OH)3

Далее следует указать диапазон температур, для которого будут рассчитываться термодинамические характеристики вещества и шаг изменения температуры в этом диапазоне. Температура может быть указана как в Кельвинах, так и в градусах Цельсия. Для выбора единицы измерения температуры следует поставить переключатель (точку) в соответствующем месте панели **Temperature Units (Единицы температуры)**. Для получения результата расчета в джоулях на моль поставим значок в следующей панели **Energy Units (Единицы энергии)** против Joules — Джоули.

Если (по умолчанию) переключатель находится в положении Normal, пакет будет рассчитывать термодинамические функции для веществ с учетом образования их из простых веществ, в противном случае (Delta) — из элементов.

На правой панели установка галочки приводит к следующим действиям:

Collect to Sheet — результаты расчетов, проведенных последовательно для нескольких веществ, будут объединены в общую таблицу и могут быть распечатаны;

Show Transitions (Показать превращения) — при наличии полиморфных превращений и изменений агрегатного состояния (плавление, кипение) табуляция термодинамических функций, выполненная с указанным шагом, будет автоматически дополнена вычислениями при соответствующих температурах превращений, в таблицу результатов будут включены дополнительные строки;

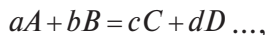
Criss-Cobble (Экстраполяция по Criss-Cobble) — если верхний предел температуры в расчете превышает предельную температуру, для которой в базе данных по интересующему нас веществу имеются эмпирические данные по коэффициентам, используемым для расчета мольной теплоемкости, включается экстраполяция по методу Criss-Cobble, пакет выдает соответствующее сообщение в таблице результатов. Например, для CuFeS_2 в базе данных отсутствуют сведения для температур свыше 1200 К, а требуется провести расчет для условий плавки сырья на штейн в печи, где температура может достигать 1673–1723 К. Расчет будет выполнен, в таблице результатов появится строка Extrapolated from 1200 К (Экстраполировано начиная с температуры 1200 К).

Для вычисления термодинамических функций щелкните по кнопке Calculate (Вычислить). Результат расчета выводится в окно **Result (Результат)** в виде таблицы, в колонках которой приведены значения температуры, мольной теплоемкости, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса. Для сохранения результатов расчета служит кнопка Save (Сохранить), щелкнув по которой, можно полученные результаты записать в файл, предварительно указав его имя. С помощью кнопки Copy (Копировать) предварительно выделенную таблицу или ее часть можно копировать в буфер обмена, с помощью которого данные могут быть переданы в другие приложения Windows, например в Microsoft Excel, для последующей обработки, построения графиков и т. п.

Расчет изменения термодинамических функций в ходе *химической реакции* представляет собой актуальную и часто встречающуюся задачу, решение которой позволяет ответить на ряд практически важных вопросов. Знак изменения энергии Гиббса позволяет судить о возможности самопроизвольного осуществления реакции в определенном направлении. Величина изменения энтальпии, численно равная тепловому эффекту реакции и противоположная по знаку, информирует о том, является данная реакция экзо- или эндотермической, выделяет энергию или поглощает ее из внешней среды. Величина кон-

станты равновесия позволяет определить равновесный состав при заданном исходном составе системы, в которой происходит реакция.

Для исследуемой химической реакции



в которой участвуют исходные вещества A , B и продукты C , D в количествах, соответствующих стехиометрическим коэффициентам a , b , c , d , программа рассчитывает изменение энтальпии ΔH_T , энтропии ΔS_T и величину изменения энергии Гиббса ΔG_T по следующим уравнениям:

$$\begin{aligned}\Delta H_T &= \sum s_i H_{i(\text{продуктов})} - \sum s_i H_{i(\text{исходных})} \\ \Delta S_T &= \sum s_i S_{i(\text{продуктов})} - \sum s_i S_{i(\text{исходных})} \\ \Delta G_T &= \sum s_i G_{i(\text{продуктов})} - \sum s_i G_{i(\text{исходных})},\end{aligned}\tag{3}$$

где s_i — стехиометрические коэффициенты. Величина константы равновесия для приведенной химической реакции, равная отношению произведений активностей реагирующих веществ, в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам,

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

связана с изменением энергии Гиббса

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T}{RT},$$

где R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль · К); T — температура.

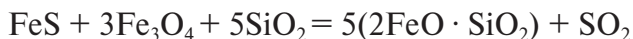
Программа ищет для каждого из веществ-участников химической реакции в базе данных справочные данные: стандартные значения энтальпии и энтропии, коэффициенты полинома для расчета мольной теплоемкости. Используя эти величины, она рассчитывает энтальпию и энтропию веществ и определяет энергию Гиббса при заданной

температуре. Далее в соответствии с приведенными выше формулами программа рассчитывает термодинамические функции.

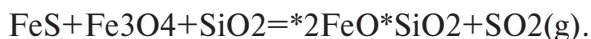
Отрицательное значение изменения энергии Гиббса ΔG для данной химической реакции означает возможность ее осуществления в прямом направлении, при положительной величине ΔG реакция невозможна.

Тепловой эффект реакции равен по значению и противоположен по знаку изменению энтальпии ΔH , при $\Delta H > 0$ реакция эндотермическая, идет с поглощением теплоты. При $\Delta H < 0$ реакция экзотермическая, сопровождается выделением теплоты.

Для расчета изменения термодинамических функций в химической реакции в главном меню пакета щелкните по кнопке Reaction Equations (Уравнения реакций). Открывается окно (см. рис. 10) с таким названием, в котором имеется поле для ввода уравнения реакции, озаглавленное **Reaction Equation or Chemical Formula (Уравнение реакции или химическая формула)**. Используя правила записи формул, принятые в пакете HSC, следует записать уравнение химической реакции. Например, для следующей химической реакции



следует записать



Указывать значения стехиометрических коэффициентов необязательно: для того чтобы их расставить правильно, достаточно щелкнуть по кнопке Balance Equation (Уравнять реакцию), коэффициенты при веществах будут вычислены автоматически. Далее в следующем поле ввода **Temperature (Температура)** указываем начальную, конечную температуру и шаг, предварительно указав, в каких единицах (градусах Цельсия или Кельвинах) она будет задана. Последнее требует установки значка в виде точки против Celsius или Kelvins соответственно, по умолчанию пакет предлагает градусы Цельсия. При записи уравнения реакции следует обратить внимание на состояние (Solid, Liquid или Gas) исходных веществ и продуктов. Газообразные продукты реакции требуют обязательного указания, например $\text{SO}_2(\text{g})$.

С помощью кнопки Peep Database (Просмотреть базу данных) можно предварительно убедиться, что вещества, принимающие участие в реакции, имеются в базе данных.

Щелкнув далее по кнопке Calculate (Вычислить), получим в результате новое окно, в котором в виде таблицы приведены табулированные в заданном интервале температур с назначенным шагом значения ΔH , ΔS , ΔG , а также константы равновесия и ее логарифма (рис. 11).

	T	Cp	H	S	G	Reference
1	FeS + 3Fe3O4 + 5SiO2 = 5*2FeO*SiO2 + SO2(g)					
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	Log(K)
3	C	kJ	J/K	kJ		
4	1000.000	219.768	146.242	33.580	4.190E-002	-1.378
5	1100.000	224.845	150.075	18.770	1.932E-001	-0.714
6	1200.000	198.582	132.922	2.767	7.977E-001	-0.098
7	1300.000	668.820	448.394	-36.572	1.638E+001	1.214
8						
9	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
10		g/mol	wt. %	mol	g	l or ml
11	FeS	87.907	8.117	1.000	87.907	18.546 ml
12	Fe3O4	231.539	64.141	3.000	694.616	134.355 ml
13	SiO2	60.084	27.741	5.000	300.422	115.547 ml
14		g/mol	wt. %	mol	g	l or ml
15	*2FeO*SiO2	203.777	94.085	5.000	1018.886	236.950 ml
16	SO2(g)	64.059	5.915	1.000	64.059	22.414 l
17						
18						
19						
20						
21						

Рис. 11. Результаты расчета термодинамических функций для реакции

Как видно на рис. 11, значение изменения энергии Гиббса положительно до температуры 1200 °С и становится отрицательным при 1300 °С. Это означает, что исследуемая реакция термодинамически возможна при температурах свыше 1300 °С. Если требуется уточнить температуру начала реакции, то необходимо вернуться в предыдущее окно, изменить границы температурного диапазона, уменьшить величину шага по температуре и провести повторный расчет.

Значение ΔH во всем диапазоне температур положительно и достигает приблизительно 668 кДж при наибольшей температуре. Следова-

тельно, реакция идет с поглощением тепла, т.е. является эндотермической.

В нижней части окна программа выводит мольные массы всех участвующих в реакции веществ, количество их молей и массу веществ в граммах. Используя данные о плотностях веществ, программа также рассчитывает объемы реагентов. Последнее актуально для газообразных участников реакции, в данном случае SO_2 .

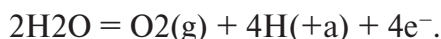
Обозначение этих величин должно быть предварительно установлено в окне **Units (Единицы)** либо в **Calories (Калории)**, либо в **Joules (Джоули)**.

Если при вводе уравнения реакции программа обнаружила ошибки в написании формул, она выдает сообщение о том, что такое-то вещество не найдено в базе данных («...was not found in Database. Thermochemical data can not be calculated») и расчет не может быть выполнен. В таком случае следует проверить, нет ли ошибки в написании формул.

В достаточно редких случаях в базе данных действительно отсутствуют сведения о веществе, принимающем участие в данной реакции. Бывает, что нужное нам вещество в базе данных записано эквивалентной формулой, например, $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ и ZnSiO_3 в этом смысле тождественны. Следует изменить запись химической реакции, заменив формулу вещества на эквивалентную. На практике эта ошибка появляется, как правило, вследствие того, что не указывают газообразное состояние участвующих веществ, записывая их как O_2 , SO_2 и т.п. вместо $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{SO}_2(\text{g})$.

Иногда попытка отыскать стехиометрические коэффициенты заканчивается сообщением Singular Matrix, Cannot Solve! Это означает, что попытка вычислить стехиометрические коэффициенты не удалась. В этом случае стоит проверить, все ли правильно в записи реакции, и затем вычислить стехиометрические коэффициенты вручную по известным правилам.

Для окислительно-восстановительных реакций, записанных с участием электронов, модуль Reaction Equations рассчитывает величину стандартного окислительно-восстановительного потенциала. Например, реакция разложения воды на аноде при электроосаждении цинка может быть записана следующим образом:



Результаты расчета ее термодинамических характеристик приведены на рис. 12.

	T	Cp	H	S	G	Reference
1	2H2O = O2(g) + 4H(+a) + 4e-					
2	T	deltaH	deltaS	deltaG	K	E vs. SHE
3	C	kJ	J/K	kJ		V
4	0.000	585.258	376.137	482.516	5.255E-093	-1.251
5	20.000	571.976	327.676	475.918	1.556E-085	-1.234
6	40.000	570.712	323.505	469.407	4.950E-079	-1.217
7	60.000	569.441	319.572	462.976	2.534E-073	-1.200
8	80.000	568.164	315.848	456.622	2.852E-068	-1.184
9						
10	Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
11		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
12	H2O	18.015	100.000	2.000	36.030	39.292 ml
13		g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
14	O2(g)	31.999	88.805	1.000	31.999	22.414 l
15	H(+a)	1.008	11.189	4.000	4.032	0.000 ml
16	e-	0.001	0.006	4.000	0.002	0.000 ml
17						
18						
19						
20						
21						

Рис. 12. Результаты расчета термодинамических характеристик для реакции, записанной с участием электронов

Из таблицы результатов следует, что стандартный потенциал разложения воды при 20 °C, в частности, равен -1.234 В и с увеличением температуры изменяется в сторону более положительных значений. Для реакции получения Zn на катоде



в этих же условиях потенциал равен -0.764 В.

2.2. Модуль Equilibrium Composition (Равновесный состав)

Модуль предназначен для вычисления равновесных составов контактирующих фаз, принимающих участие в технологических процессах. Действительно, любой технологический процесс в металлургии можно рассматривать как процесс образования как минимум двух фаз — целевого и побочного продукта. В реальных процессах число фаз может быть более двух, например, при плавке сульфидного медного концентрата на штейн образуется целевой продукт — штейн, а также побочные продукты — шлак, пыль и газы. Распределение металла (или нескольких металлов) между продуктами определяется условиями равновесия обратимых химических реакций между веществами, находящимися в контактирующих фазах. Такими реакциями могут быть реакции сульфидирования, окисления, восстановления и другие. Например, медь в шлаке может присутствовать в виде оксида (Cu_2O), а в штейне, контактирующем со шлаком, присутствует железо в виде сульфида $[\text{FeS}]$. Равновесное распределение меди между штейном и шлаком в этом случае зависит от условий равновесия обратимой реакции (круглые скобки означают присутствие вещества в шлаке, квадратные — в штейне)



Равновесие реакции (4) зависит от термодинамических факторов — давления, температуры, концентрации участвующих веществ. Давление в печи практически постоянно и равно атмосферному. Температура может изменяться в пределах некоторого интервала ($1200\text{--}1350\text{ }^\circ\text{C}$, если идет речь о получении медного штейна), ее стремятся поддерживать более или менее постоянной. Как снизить содержание меди в шлаке? Ответ один — путем увеличения содержания $[\text{FeS}]$ в штейне. Это соответствует практике: более бедные шлаки получаются при получении бедных по меди штейнов, содержащих большее количество $[\text{FeS}]$.

Несмотря на то что на практике распределение металла между продуктами зависит также и от ряда других факторов (кинетические, связанные со скоростями реакций; гидродинамические, влияющие на отставивание фаз друг от друга; теплофизические, влияющие на изменение

температуры и т. д.), равновесное распределение можно рассматривать как некий физико-химический предел, к которому стремится система, в которой происходит технологический процесс.

Для недостаточно изученных систем метод термодинамического моделирования служит источником информации для первоначальных оценок результата технологического процесса, если идет речь об оценке ожидаемого извлечения металл в целевой продукт.

Работу с модулем **Equilibrium Composition (Равновесный состав)** рассмотрим на примере обжига цинкового концентрата.

Основной компонент концентрата сульфид цинка ZnS может взаимодействовать с кислородом подаваемого дутья с образованием оксида цинка ZnO или сульфата ZnSO_4 по реакциям



Цель обжига — получение кислото- и водорастворимых соединений цинка. Чем большее развитие получают реакции (5) и (6), тем лучше результат процесса. Некоторое количество сульфатной серы необходимо для компенсации потерь кислоты в схеме выщелачивания и очистки растворов от примесей. Остаточное содержание сульфидной серы означает, что имеется часть неокисленного ZnS , который на стадии выщелачивания перейдет в цинковый кек, из которого его придется извлекать дополнительными технологическими приемами.

Используя модуль **Equilibrium Compositions (Равновесные составы)** рассчитаем равновесные составы образующегося огарка и газовой фазы при изменяющихся термодинамических условиях. Условия равновесия реакций (5) и (6) определяются температурой, давлением и концентрацией реагентов в исходной твердой и газовой фазах.

В условиях обжига давление в печи практически постоянно, поскольку печь негерметична и работает под атмосферным давлением.

Состав исходной твердой фазы в условиях рассматриваемого примера определяется стехиометрическим соотношением в молекуле ZnS . Реально на обжиг поступают концентраты, содержащие FeS_2 , CuFeS_2 , PbS , SiO_2 и другие соединения. В результате обжига в твердой фазе образуются оксид и сульфат цинка, а в реальном процессе также феррит и силикат цинка, сульфаты меди, свинца и другие вещества. Данный пример предполагает, что образуются только ZnO и ZnSO_4 .

Обжиг проводят обычно при температуре 900–980 °С, нужная температура достигается за счет экзотермического эффекта реакций (5) и (6). Таким образом, в данной работе необходимо оценить влияние температуры на результат обжига в диапазоне 600–1000 °С, вычислив равновесные составы твердой и газообразной фаз.

Запустим модуль **Equilibrium Compositions (Равновесные составы)** из главного меню пакета, щелкнув левой кнопкой мыши на соответствующей кнопке. В открывшейся панели (рис. 13) выбираем **Create new Input File (give Species)** (Создать новый входной файл, используя заданные вещества).

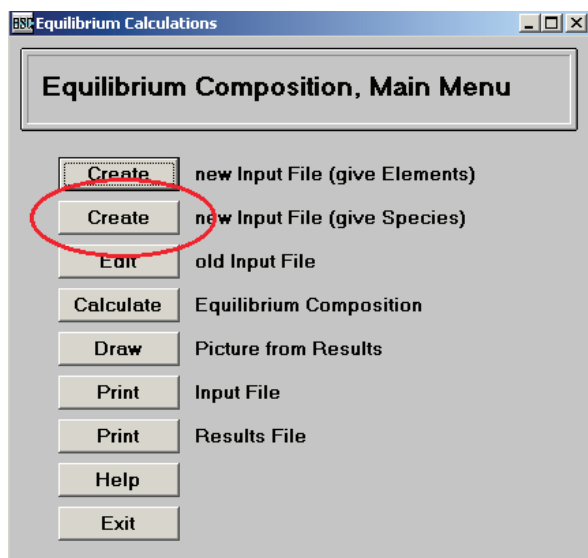


Рис. 13. Создание входного файла

В открывшемся пустом рабочем окне выбираем **File (Файл), New (Новый)** и приступаем к формированию условий задачи.

Создаем твердую фазу, для чего используем команду меню **Insert (Вставить)** и затем в списке выбираем **Phase (Фаза)**. В появившейся панели задаем имя фазы, используя латинский алфавит. Имя фазы отображается в строке, выделенной цветом.

Далее в последующих строках необходимо указать соединения, входящие в состав твердой фазы. Исходно это ZnS , из которого в процессе обжига образуются ZnSO_4 и ZnO . Количество ZnS укажем в столбце Amount, kmol, (Количество, кмоль) в соответствии с уравнением (5),

равным 2 кмоль. Количество кислорода для полного окисления ZnS в соответствии с реакцией (5) равно 3 кмоль.

Создаем газовую фазу (аналогично твердой), в ее составе будут присутствовать O_2 , N_2 и SO_2 . Эти компоненты указываем в составе газовой фазы в соответствующих строках. Количество подаваемого кислорода в газовой фазе задаем исходя из стехиометрического соотношения реакции (5) и с учетом коэффициента избытка, который в условиях обжига цинкового концентрата в печах КС (печи кипящего слоя) составляет 1.3 или более. В ячейку C6 записываем формулу $=C2*3/2*1.3$, результат вычислений в ячейке C6 равен 3.900 моль. В ячейке C2 число молей ZnS равно 2. Если в качестве окислителя используется атмосферный воздух, то число молей N_2 определяем по формуле $=C6*79/21$, где 79/21 — объемное (и мольное) соотношение N_2/O_2 в воздухе. Число молей азота равно 14.671.

Рабочий лист с условиями задачи приведен на рис. 14. Далее переходим на закладку рабочего листа Options (Опции) (рис. 15). Здесь указываем параметр, который будем изменять, установив галочку против Increase Temperature, и устанавливаем границы температурного диапазона, например 600–1000 °C. Пакет будет проводить вычисления с определенным шагом, размер которого зависит от диапазона температур и числа шагов. По умолчанию это число равно 21, следовательно, диапазон температур в 400 °C будет разбит на 20 шагов по 20 °C. При необходимости можно указать иное число шагов (Number of Steps). Давление указываем 1 бар, поскольку обжиговая печь работает под атмосферным давлением.

Возвращаемся на лист Species (Вещества), где указаны условия задачи. Перед вычислениями необходимо назначенные условия (включая опции) сохранить в виде файла на диске, для чего щелкаем кнопку Save (Сохранить) в нижней части рабочего листа, справа. В открывающейся панели задаем имя файла, в котором будут сохранены условия. Затем щелкаем кнопку Gibbs.

Программа **Gibbs** работает с файлом исходных условий имя.igi, результаты ее работы сохраняются в выходном файле с таким же именем, но имеющим расширение.ogi. На панели на экране монитора (рис. 16) щелкаем кнопку Calculate (Вычислить), после сообщения All calculated, press Draw Diagram Button! («Вычисления закончены, нажмите кнопку Диаграмма») щелкаем кнопку Draw Diagram (Построение графика).

Equilibrium Calculations C:\HSC5\Gibbs\RoastZnS.igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

C7 =C6*79/21

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	PHASE 1:		2.000	100.000			
2	ZnS	25.000	2.000	100.000			1.000
3	ZnSO4	25.000					1.000
4	ZnO	25.000					1.000
5	PHASE 2:		18.571	100.000			
6	O2(g)	25.000	3.900	21.000			1.000
7	N2(g)	25.000	14.671	79.000			1.000
8	SO2(g)	25.000					1.000
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

Species Options

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC5\Gibbs\RoastZnS.igi Save Gibbs

Рис. 14. Рабочий лист с условиями задачи

Equilibrium Calculations C:\HSC5\Gibbs\RoastZnS.igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

E5 21

Header:

Equilibrium Calculation Mode:

☐ Increase Amount **Number of Steps:**

☒ Increase Temperature Temperature Range: C

☐ Increase Pressure Equilibrium Pressure bar

Other Options:

☐ Pure Substances in the Last Phase (Invariant Phases)

☒ Mixing Entropy Conversion for Aqueous Species

☒ Criss-Cobble File Format:

Species Options

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC5\Gibbs\RoastZnS.igi Save Gibbs

Рис. 15. Назначение опций: температурный диапазон, давление, количество шагов вычислений

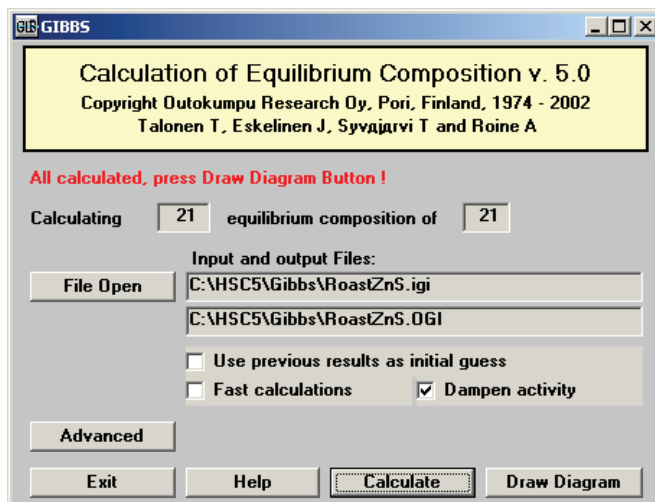
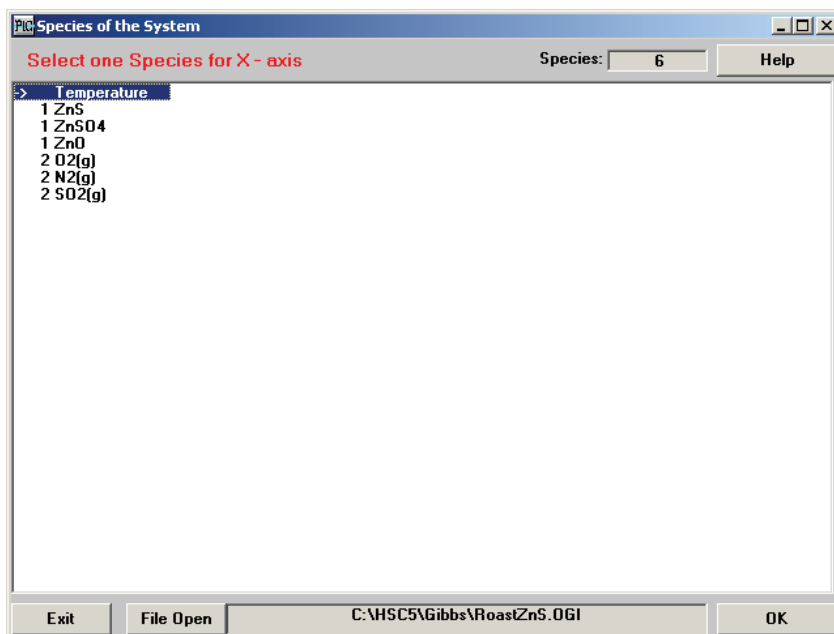
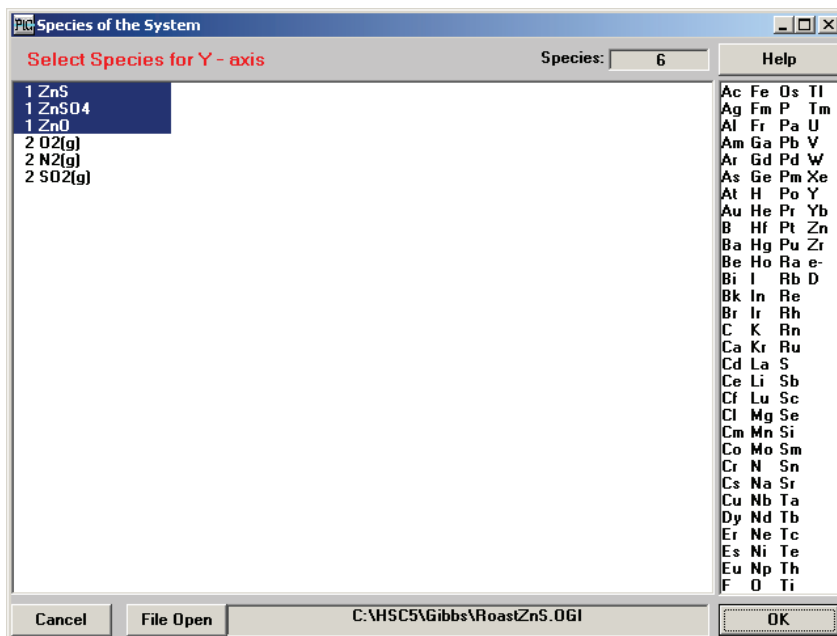


Рис. 16. Панель программы Gibbs. Вычисление равновесных составов фаз

Для построения графика необходимо указать, какие параметры будут отображаться по осям X и Y (рис. 17 и 18). Изменяемый параметр выделен стрелочкой (это делает программа). Нужно щелкнуть на нем, после чего он будет выделен синим цветом.

Рис. 17. Выбор величин для отображения по оси X

Рис. 18. Выбор величин для отображения по оси Y

По оси Y будем отображать результаты вычислений: либо количество (в киломолях или килограммах), либо содержание (в мольных или массовых процентах). В последнем случае при построении графика надо указать все соединения в пределах одной фазы, иначе результат будет некорректным.

Нас интересует прежде всего равновесный состав твердой фазы, поэтому выделяем (буксируя указатель мыши по формулам) все соединения. Ненужные исключаем, установив на них указатель и нажав левую кнопку мыши при нажатой клавише клавиатуры **Ctrl**. Выбор величин, отображаемых по осям, подтверждаем, щелкнув на кнопке **OK** в нижнем правом углу (рис. 17, 18).

Следующая панель (рис. 19) предназначена для детализации того, что именно будет отображаться по осям. В нашем случае по оси X температура в градусах Цельсия, по оси Y для 3 веществ будет отображаться содержание в твердой фазе в массовых процентах. При необходимости также можно отображать равновесные количества веществ в килограммах или киломолях. При этом указателем мыши надо изменить соответствующее положение переключателей (точки). Далее щелкнуть кнопку **Diagram** (График) (рис. 20).

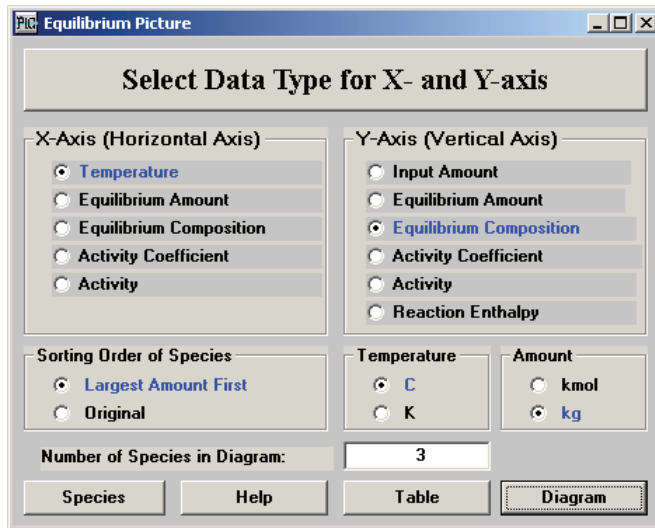


Рис. 19. Панель детализации отображения данных по осям X и Y

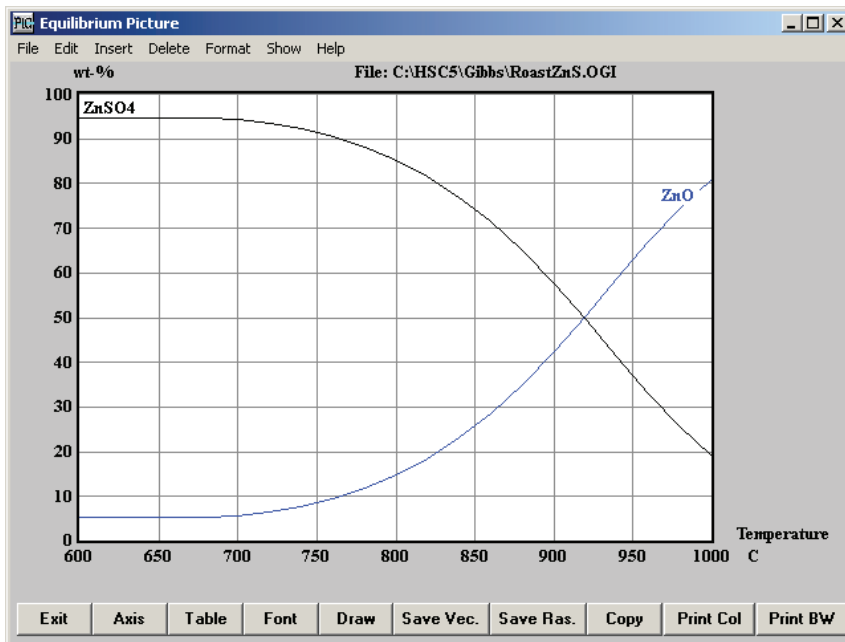


Рис. 20. Изменение состава твердой фазы при увеличении температуры

Как видно на графике, при температуре 600 °C в составе твердой фазы преобладает ZnSO_4 , а содержание ZnO не превышает 5%. При 950 °C в равновесном составе твердой фазы содержится около 37 %

сульфата и 63 % оксида цинка. Равновесное содержание ZnS настолько мало, что на графике не отображается.

Аналогично результатам расчета равновесного состава твердой фазы можно наблюдать результаты расчета равновесного состава газовой фазы. Для этого нужно вернуться к панели выбора веществ по оси Y (рис. 18) и выделить компоненты газовой фазы, затем в панели детализации изменить положение переключателя Amount на kmol. График, отображающий изменение состава газовой фазы, приведен на рис. 21. Полученные данные в целом соответствуют практике обжига цинковых концентратов.

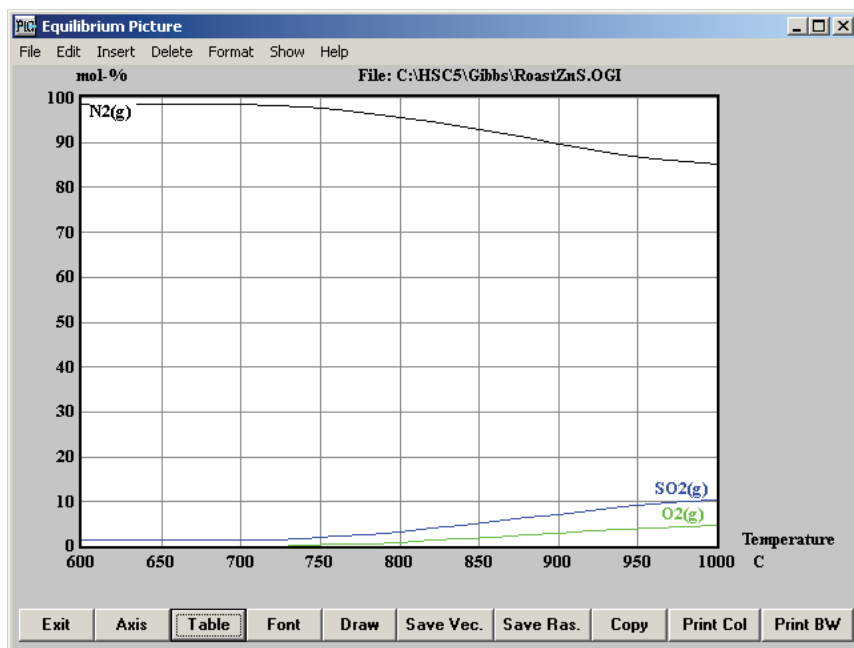


Рис. 21. Изменение состава газовой фазы (в мольных или объемных процентах)

Реальные результаты обжига могут отличаться от полученных в ходе термодинамического моделирования. Причин две: 1) состав концентрата более сложный, присутствуют в значительных количествах соединения, не учтенные в нашем расчете; 2) помимо термодинамических закономерностей, проявляются кинетические (скорость реакций, ограниченная продолжительность процесса). Однако термодинамическое моделирование позволяет оценить некие физико-химические пределы, к которым стремится данная система.

Как видно на рис. 20, содержание ZnSO_4 в обожженном твердом продукте при температуре 1000°C не превышает 20 %, ZnO — около 80 %. Понижение температуры приводит к увеличению содержания ZnSO_4 и снижению ZnO . Поскольку содержание ZnS значительно меньше, на графиках оно не отображается.

На практике стремятся проводить обжиг так, чтобы в полученном огарке оставалось некоторое количество серы в сульфатной форме, в данном случае в виде ZnSO_4 . Каково содержание сульфатной серы при определенной температуре, например 960°C ?

Ответить на этот вопрос можно, нажав кнопку Table (Таблица) в нижнем ряду кнопок (см. рис. 20) и обратившись к таблице результата расчета равновесных концентраций, по данным которой построены графики на рис. 20. Окно таблицы изображено на рис. 22.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2	C:\HSC5\Gibbs\RoastZnS.OGI						Data:	
3		Phase	Units	MW g/mol	Min	Max		
4					0.000	100.000	1	2
5	Temperature	0	C	0.000	600.000	1000.000	6.00E+02	6.20E+02
6	ZnSO4	1	wt-%	161.438	19.081	94.696	9.47E+01	9.47E+01
7	ZnO	1	wt-%	81.379	5.304	80.919	5.30E+00	5.30E+00
8	ZnS	1	wt-%	97.440	0.000	0.000	1.05E-13	2.22E-13
9								
10								
11						1.000		
12						1.000		
13						0.000		
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								

Рис. 22. Таблица равновесного состава

В левой части таблицы приведены в порядке убывания концентрации вещества, входящие в состав твердой фазы (огарка), содержания которых изображены на графиках на рис. 20. В столбцах *E* и *F* приве-

дены наименьшие и наибольшие значения концентраций, соответствующие выбранному нами температурному диапазону 600–1000 °C. В столбце *D* определена мольная масса соединений. Правая часть таблицы, начиная с колонки *G*, содержит значение температуры и равновесных концентраций веществ. Поскольку мы указали на листе Options количество расчетов 21 (см. рис. 15), интервал изменяемой переменной (в нашей задаче это температура) будет разбит на 20 частей, таким образом расчет равновесных составов будет выполнен для температур в интервале 600–1000 °C с шагом 20 °C: $(1000-600)/20 = 20$.

В столбце *G* приведены равновесные концентрации при температуре 600 °C, в столбце *Y* — для 960 °C: для ZnSO₄ остаточная концентрация равна 3.29E+01, или 32.9 %, для ZnO — 6.71E+01, или 67.1 %, для ZnS 1.48E-12, или $1.48 \cdot 10^{-12}$ % — фактически ноль. Отсюда содержание сульфатной серы в огарке определится как $32.9 \cdot 32.06 / 161.438 = 6.53$ %, где 32.06 — атомная масса серы; 161.438 — мольная масса сульфата цинка.

В рассмотренном примере изменяемым параметром являлась температура. А что если технологический процесс осуществляется при *постоянной температуре*, но при этом изменяется *химический состав исходной системы*? Естественно, при этом равновесный состав также будет изменяться, и его можно рассчитать с помощью модуля **Equilibrium Composition**.

Рассмотрим обжиг сульфидного цинкового концентрата при температуре 950 °C и изменяющемся количестве подаваемого дутья. В соответствии с реакцией (3), основной для данного процесса, стехиометрически необходимое количество дутья равно 3 моль O₂ на 2 моль ZnS. Из практики проведения обжига известно, что дутье подается с избытком, обычно около 30 %, что необходимо для обеспечения псевдоожижения материала и существования кипящего слоя. Выберем количество обжигаемого ZnS, равное 2 моль, а количество подаваемого с дутьем кислорода будем изменять от 2.9 до 3.9 моль, что соответствует некоторому недостатку дутья против стехиометрически необходимого при меньшем значении количества кислорода и избытку сверх стехиометрически необходимого в 30 % при большем значении количества подаваемого кислорода. Интервал изменяемого параметра $(3.9-2.9) = 1$ моль разобьем на 20 шагов и выполним 21 вычисление равновесных составов. В таком случае шаг изменения параметра Step для количества подаваемого кислорода будет равен 0.05 моль.

Если в качестве дутья используется атмосферный воздух, то его количество в молях определяется количеством подаваемого кислорода: $2.9 \cdot 79/21 = 10.910$ моль. Составим файл описания задачи (рис. 23).

The screenshot shows a software window titled "Equilibrium Calculations C:\HSC5\Gibbs\RoastZnS3.igi". The window contains a table with the following data:

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	PHASE 1:		2.000	100.000			
2	ZnS	25.000	2.000	100.000			1.000
3	ZnSO4	25.000					1.000
4	ZnO	25.000					1.000
5	PHASE 2:		13.810	100.000	0.238		
6	O2(g)	25.000	2.900	21.000	0.050		1.000
7	N2(g)	25.000	10.910	79.000	0.188		1.000
8	SO2(g)	25.000					1.000
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

At the bottom of the window, there are tabs for "Species" and "Options". The "Species" tab is active. Below the table, there are buttons: "Exit", "Ins Phase", "Del Phase", "Ins Row", "Del Row", "Open", "Save", and "Gibbs". The file path "C:\HSC5\Gibbs\RoastZnS3.igi" is displayed next to the "Open" button.

Рис. 23. Рабочий лист с условиями задачи

Сравнивая рис. 23 и рис. 14, отметим следующее. В том и другом случае в составе твердой и газообразной фазы мы указали одинаковые вещества. Исходное количество ZnS одинаково и равно 2 моль. Количество кислорода на рис. 23 мы изменяем от 2.9 моль до 3.9 моль с шагом 0.05 моль. При этом также будет изменяться количество подаваемого азота от 10.910 моль с шагом 0.188 моль, что соответствует соотношению кислород/азот в атмосферном воздухе, равному 79/21.

Внесем необходимые изменения на листе **Options** (рис. 24). В отличие от рис. 14, на котором изменяемым параметром была температура, в данном случае будет изменяться количество подаваемого кислорода (и азота) в дутье. По этой причине ставим галочку против Increase

Amount. Количество вычислений Number of Steps по умолчанию равно 21 и соответствует принятому нами шагу вычислений. Оставим его без изменений.

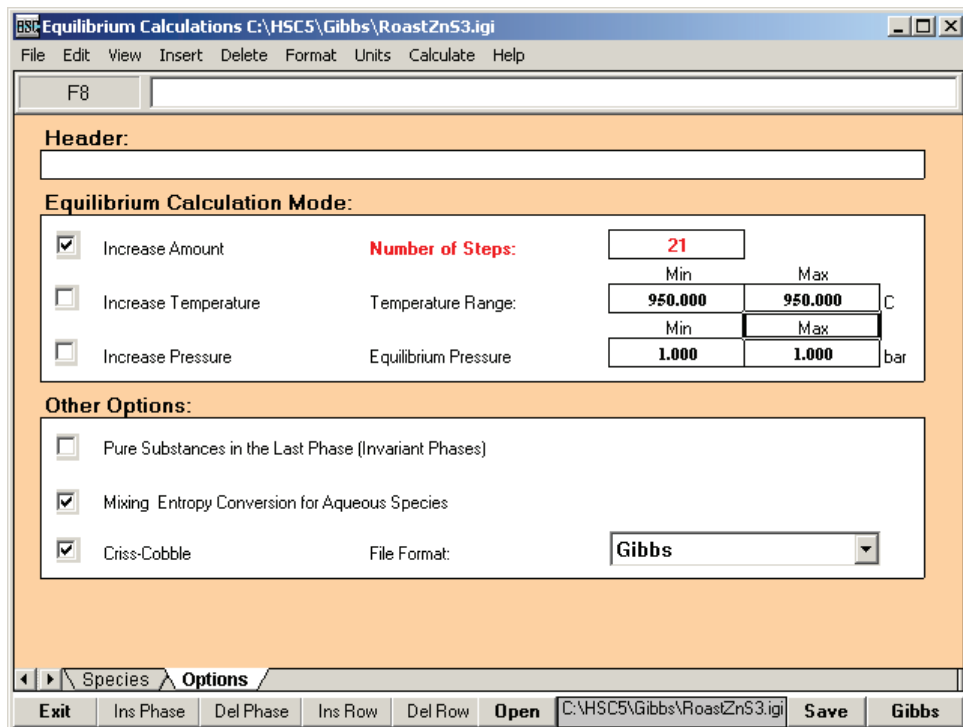


Рис. 24. Назначение опций

Температура процесса не изменяется, задаем ее значение 950 °C как минимальное и максимальное в строке Temperature Range (Температурный Интервал). Давление в системе равно 1 бар. Нужные опции расчета установлены.

Сохраняем принятые условия задачи в виде файла, присвоив ему произвольное имя (используются только латинские буквы).

Нажимаем кнопку Gibbs и запускаем программу расчета равновесных составов. Панель программы **Gibbs** (см. рис. 16) отличий не имеет. После выполнения вычислений нажимаем кнопку Draw Diagram и переходим к назначению параметров, которые будут отображаться по осям X и Y на графиках, в данном случае отображающих изменение равновесных количеств образующихся веществ от количества кислорода, подаваемого с дутьем (см. рис. 25, 26).

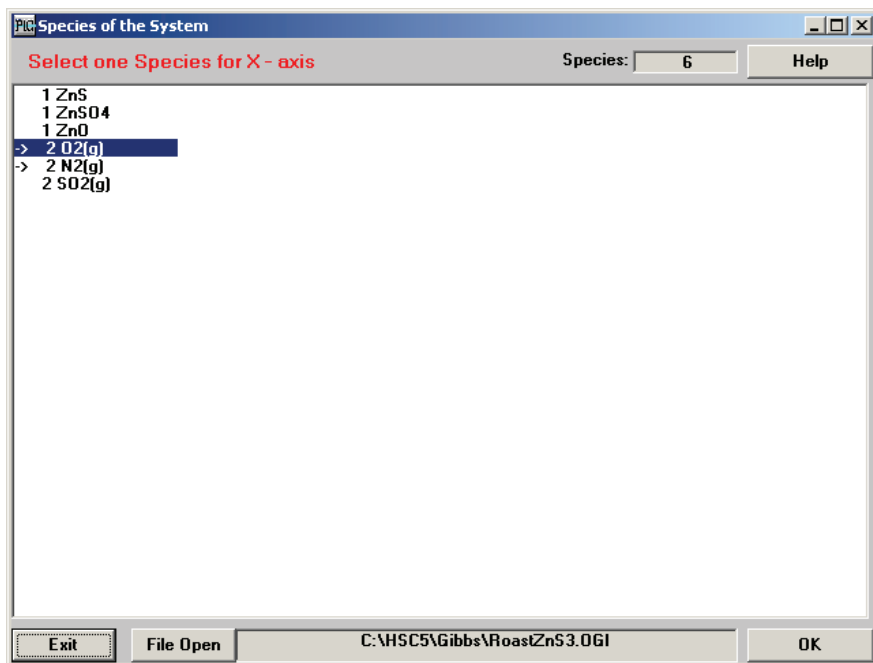


Рис. 25. По оси X отображается количество кислорода, подаваемого с дутьем

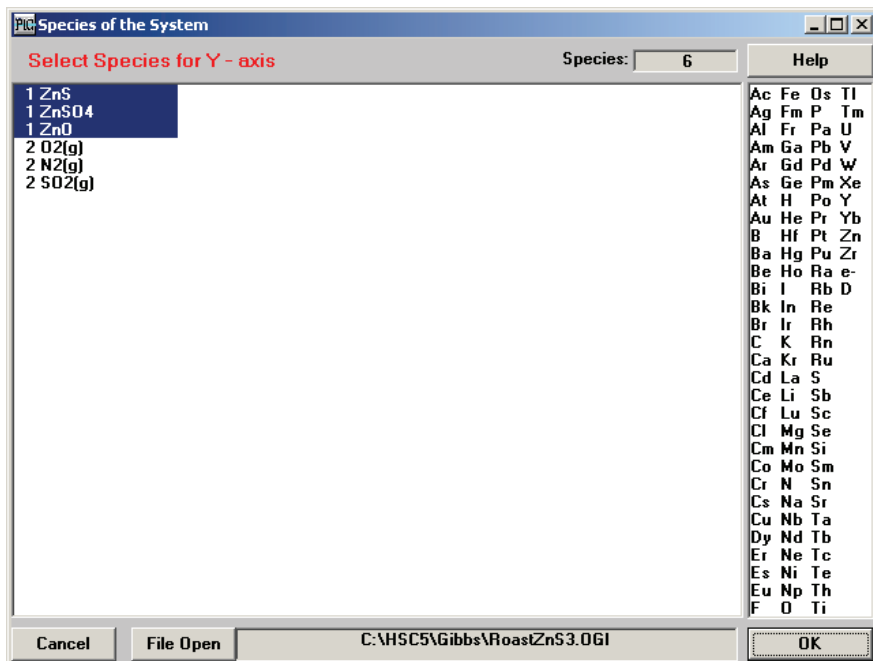


Рис. 26. Выбор величин для отображения по оси Y

На рис. 25 стрелочкой отмечены изменяемые параметры. Их два: количество кислорода и количество азота (в опциях расчета мы оговорили, что будем изменять количество подаваемого дутья). Из сущности технологического процесса следует, что изменяемым параметром, влияющим на его результат, является количество кислорода.

На рис. 26 по оси Y будем отображать равновесное количество образующихся веществ в молях.

Далее переходим к детализации описания параметров, отображаемых на диаграмме равновесных составов по осям X и Y (рис. 27). Сравнивая рис. 19 и рис. 27, отметим, что в последнем изменяемый параметр — количество подаваемого вещества Input Fmount, а на рис. 19 — температура. Укажем также, что по оси Y будем теперь отображать количество веществ в молях (на рис. 19 отображали массовое содержание в процентах). Остальные элементы панели детализации параметров по осям диаграммы одинаковы. Нажав кнопку Diagram переходим к построению диаграммы (рис. 28).

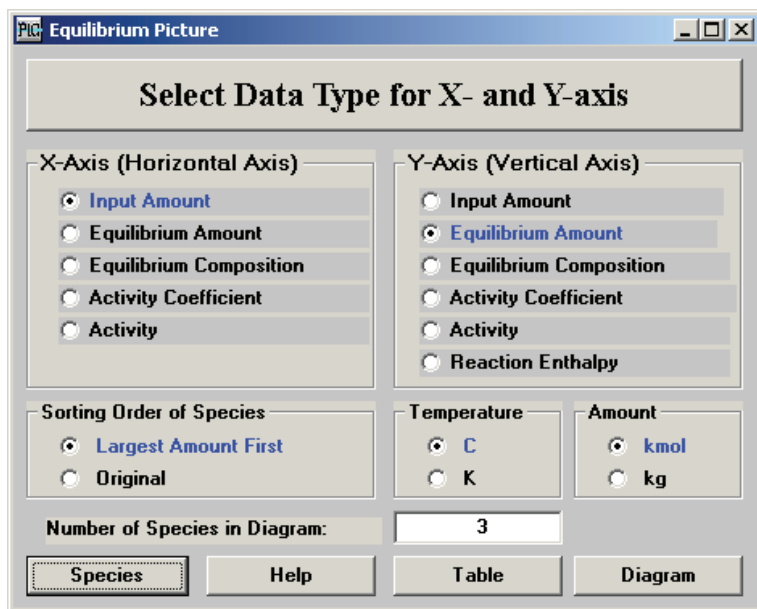


Рис. 27. Детализация параметров по осям диаграммы

Как следует из рис. 28, увеличение количества подаваемого дутья способствует росту количества образующегося сульфата цинка и уменьшает количество оксида. В области, в которой количество по-

даваемого с дутьем кислорода меньше стехиометрически необходимого для реакции (3), часть сульфида цинка остается неокисленной, а количество сульфата равно нулю.

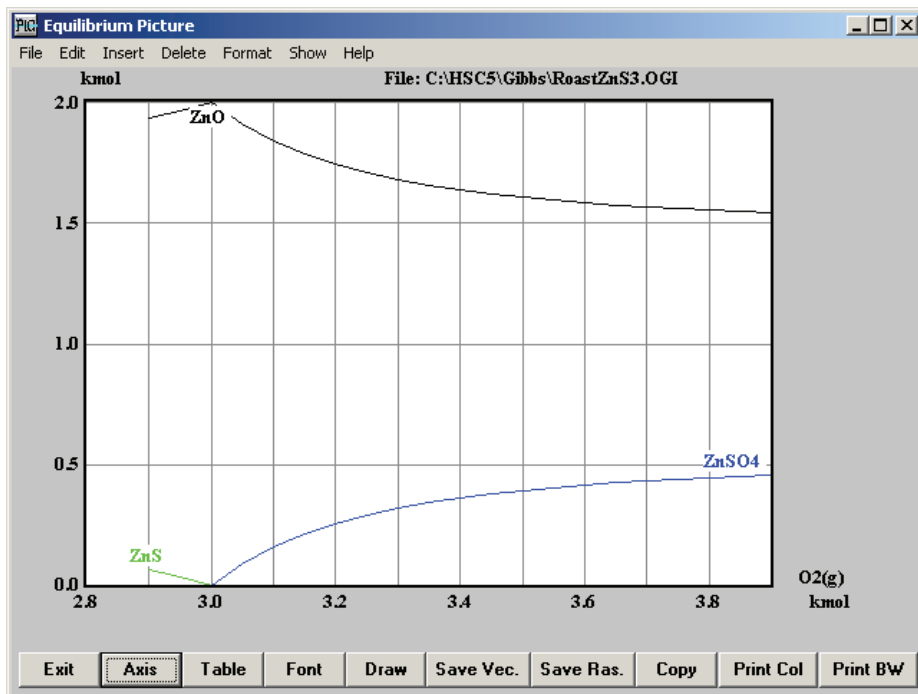


Рис. 28. Изменение равновесных количеств веществ в зависимости от количества кислорода, подаваемого с дутьем

Предположим, нам необходимо определить содержание сульфатной серы в огарке при температуре 950 °С и количестве дутья, соответствующем коэффициенту избытка 1.3 сверх стехиометрически необходимого. Для этих условий равновесное количество ZnO в огарке несколько больше 1.5 моль, а ZnSO₄ — менее 0.5 моль. Обратившись к таблице через кнопку Table, уточним: равновесное количество ZnO равно 1.54 моль, ZnO — 0.456 моль, остаточное количество ZnS можно во внимание не принимать, поскольку оно составляет $2.05 \cdot 10^{-15}$ моль.

Масса продуктов в огарке будет: ZnO $1.54 \cdot 81.38 = 125.32$ кг, ZnSO₄ $0.456 \cdot 161.43 = 73.62$ кг, всего 198.94 кг. В сульфате цинка масса серы составит $73.62 \cdot 32.06 / 161.43 = 14.62$ кг. Массовое содержание сульфатной серы в огарке будет $14.62 / 198.94 \cdot 100 = 7.35\%$.

Результаты термодинамического моделирования в приведенных выше примерах позволяют определить равновесный состав газовой фазы в зависимости от температуры или исходного состава моделируемой химической системы.

Еще одним термодинамическим параметром, способным влиять на равновесный состав системы, является *давление*. Использовать этот фактор удастся относительно редко, поскольку большинство технологических аппаратов в цветной металлургии не являются герметичными, сообщаются с атмосферой через отверстия для загрузки сырья и выгрузки полученных продуктов, и вследствие этого давление в них практически не отличается от атмосферного. Последнее более или менее постоянно, его значение мало отличается от 1 бар. Исключением из таких аппаратов являются автоклавы, применяемые в гидрометаллургии, и вакуумное оборудование, которое используют для рафинирования металлических расплавов путем удаления летучих примесей.

Рассмотрим пример вакуумного рафинирования. Пусть имеется свинец, содержащий примесь растворенного цинка. Состав исходного сплава, мас. %: Pb 97; Zn 3. До какого значения возможно снизить содержание цинка в сплаве, если используемое оборудование позволяет снизить давление над расплавом, находящимся при температуре 600 °С, до 0.05 бар? Будет ли лучше результат рафинирования свинца от цинка, если увеличить температуру расплава до 700 °С?

Ответить на эти вопросы позволит расчет равновесного содержания цинка в расплаве и в газовой фазе при заданных температурах и значениях давления. Такой расчет весьма эффективно можно осуществить, используя возможности модуля **Equilibrium Compositions**.

Эта работа начинается с формирования файла с описанием условий задачи (рис. 29). Система состоит из двух фаз: жидкого сплава (металлический свинец с примесью цинка) и газа (азот и пары свинца и цинка). Первая фаза — сплав с содержанием цинка 3 % по массе, что соответствует массе свинца в 1 моль (207.2 кг), в котором растворен цинк в количестве 0.098 моль, или 6.41 кг. Над расплавом образуется газовая фаза, содержащая пары цинка и свинца. Особенность расчета с использованием пакета HSC в данном случае состоит в том, что необходимо добавить некоторое количество инертного газа, иначе расчет невозможен. Добавим в состав газовой фазы 1 моль азота.

The screenshot shows a software window titled "Equilibrium Calculations C:\HSC5\Gibbs\PbZnAlloy.igi". The window contains a table with the following data:

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	PHASE 1:	600.000	1.098	100.000			
2	Pb	600.000	1.000	91.075			1.000
3	Zn	600.000	0.098	8.925			1.000
4	PHASE 2:	600.000	1.000	100.000			
5	Pb(g)	600.000					1.000
6	Zn(g)	600.000					1.000
7	N2(g)	600.000	1.000	100.000			1.000
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

At the bottom of the window, there is a "Species" tab and an "Options" tab. The "Options" tab is currently selected. Below the tabs, there are buttons: "Exit", "Ins Phase", "Del Phase", "Ins Row", "Del Row", "Open", "Save", and "Gibbs". The "Open" button is highlighted, and the file path "C:\HSC5\Gibbs\PbZnAlloy.igi" is displayed next to it.

Рис. 29. Рабочий лист с условиями задачи

На закладке **Options** указываем изменяемые условия. Давление в системе будем менять от 0.05 до 0.4 бар. Диапазон изменения давления составит 0.35 бар. Число вычислений зададим равным 36, тогда шаг будет равен 0.01 бар. Температуру зададим равной 600 °C. Эти условия показаны на рис. 30.

Далее сохраняем исходный файл под определенным именем и нажимаем кнопку **Gibbs**. В панели программы **Gibbs** (рис. 16) нажимаем кнопку **Calculate**, после сообщения «All calculated, press Draw Diagram Button!» («Вычисления выполнены, нажмите кнопку построения диаграммы») — **Draw Diagram**.

На следующих панелях указываем, какие величины будут отображаться по осям X и Y : по X — давление (Pressure), по Y — равновесное количество цинка (Equilibrium Amount) в газовой фазе Zn(g) и расплаве Zn в киломолях. Указав все атрибуты, нажимаем кнопку **Diagram** и получаем результат, изображенный на рис. 31.

Equilibrium Calculations C:\HSC5\Gibbs\PbZnAlloy.igi

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

F14

Header:

Equilibrium Calculation Mode:

☐ Increase Amount **Number of Steps:**

☐ Increase Temperature Temperature Range: Min Max C

☒ Increase Pressure Equilibrium Pressure: Min Max bar

Other Options:

☐ Pure Substances in the Last Phase (Invariant Phases)

☒ Mixing Entropy Conversion for Aqueous Species

☒ Criss-Cobble File Format:

Species Options

Exit Ins Phase Del Phase Ins Row Del Row Open C:\HSC5\Gibbs\PbZnAlloy.igi Save Gibbs

Рис. 30. Изменяемые условия в задаче о рафинировании свинца

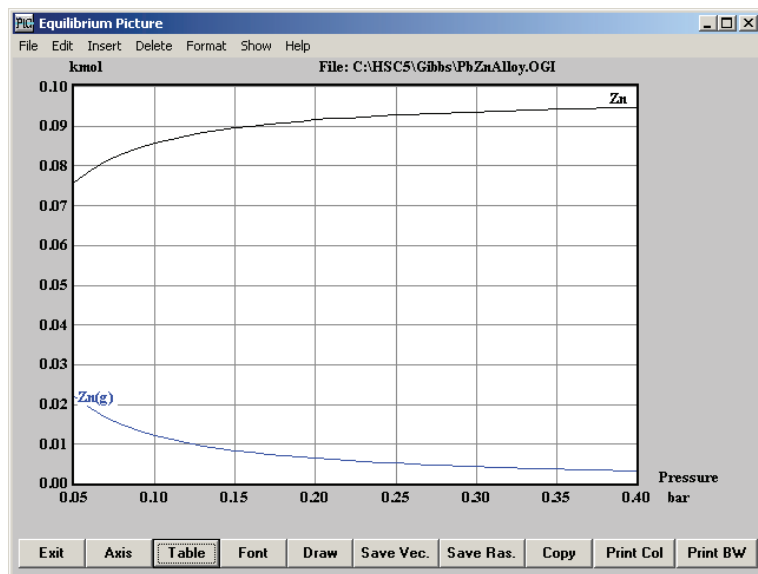


Рис. 31. Равновесные количества цинка в расплаве и газовой фазе

Как видно на рис. 31, понижение давления над расплавом способствует уменьшению количества растворенного цинка в расплаве и переходу цинка в газовую фазу. При давлении, превышающем 0.4 бар, количество цинка в расплаве практически не отличается от исходного, а в области наименьшего давления 0.05 бар достигает приблизительно 0.075 моль. В газовую фазу переходит около 0.021 моль цинка. Для уточнения ответа на этот вопрос обратимся к таблице результатов расчета, нажав кнопку Table. При необходимости нетрудно определить состав сплава при наименьшем давлении и заданной температуре 600 °С. Для этого надо изменить отображаемые параметры по осям диаграммы и их атрибуты. Нажимаем кнопку Axis (Оси), затем в следующей панели Species (Вещества) выбираем для отображения по X давление Pressure, по Y — равновесный состав сплава, т. е. содержания Zn и Pb в жидкой фазе. В атрибутах указываем давление (Pressure) в барах, равновесный состав (Equilibrium Composition) в массовых процентах (kg). Нажав далее на кнопку Table, переходим к таблице, в которой при 0.05 бар содержание цинка в сплаве равно 2.34 %. Очевидно, что более полного рафинирования при температуре 600 °С достичь не удастся.

Задав температуру 700 °С в файле описания задачи и повторив последовательно все этапы расчета и построения диаграммы, определяем, что предельное содержание цинка в расплаве может быть снижено при том же давлении до 1.15 %.

Оценим влияние состава штейна на равновесное содержание меди в шлаке, находящемся в контакте со штейном и газовой атмосферой.

Создадим расчетный лист (рис. 32) с описанием задачи. В системе присутствуют 4 фазы:

газовая, содержащая SO_2 , N_2 , O_2 ;

шлак, в составе которого $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, магнетит Fe_3O_4 , свободный кремнезем и медь в виде оксида Cu_2O ;

сульфидная фаза (штейн), содержащая Cu_2S , FeS , Fe_3O_4 ;

твердый флюс, кремнезем SiO_2 .

Пусть мольное соотношение $\text{Cu}_2\text{S}/\text{FeS}$ в штейне равно 1:1, что соответствует массовому содержанию меди около 50 %. Штейн такого состава получается, в частности, в печи Ванюкова (ПВ) и других автотенных видах плавки, его состав в этом смысле типичен.

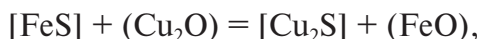
The screenshot shows the 'Equilibrium Calculations' window for the file 'C:\HSC5\Gibbs\CuSlag.igi'. The window contains a table with 8 columns: Species Formula, Temper. C, Amount kmol, Amount %, Step kmol, Step %, and Activity Coeff. The table is divided into four phases:

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	PHASE 1:		4.762	100.000	0.238		
2	O2(g)	25.000	1.000	21.000	0.050		1.000
3	N2(g)	25.000	3.762	79.000	0.188		1.000
4	SO2(g)	25.000					1.000
5	PHASE 2:		1.150	100.000			
6	Cu2O	25.000	0.050	4.348			1.000
7	*2FeO*SiO2	25.000	1.000	86.957			1.000
8	SiO2(l)	25.000					1.000
9	Fe3O4(l)	25.000	0.100	8.696			1.000
10	PHASE 3:		2.000	100.000			
11	Cu2S	25.000	1.000	50.000			1.000
12	FeS	25.000	1.000	50.000			1.000
13	Fe3O4(l)	25.000					1.000
14	PHASE 4:		1.000	100.000			
15	SiO2	25.000	1.000	100.000			1.000
16							
17							
18							
19							
20							

At the bottom, there is a 'Species' list and an 'Options' section. The 'Exit' button is highlighted. The file path 'C:\HSC5\Gibbs\CuSlag.igi' is shown in the 'Open' field, and 'Save' and 'Gibbs' buttons are also visible.

Рис. 32. Моделирование системы штейн — шлак — газовая фаза

Шлак, контактирующий со штейном, является силикатным расплавом на основе фаялита $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ — прочного соединения, способного существовать в условиях плавки. В жидком шлаке растворен оксид меди Cu_2O и магнетит Fe_3O_4 . На границе штейна и шлака возможна реакция (квадратные скобки — фаза штейна, круглые — шлака)



в результате которой медь сульфидируется и переходит в штейновую фазу, а железо окисляется и переходит в шлак. В шлаковой фазе в дальнейшем при наличии свободного SiO_2 возможно образование фаялита $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, альтернативной реакцией образования фаялита является дальнейшее окисление FeO до магнетита Fe_3O_4 . Образование магнетита нежелательно, поскольку приводит к росту плотности и вязкости шлака, а в конечном счете — к увеличению потерь меди со шлаком в виде механических потерь. Одной из задач термодинамического мо-

делирования данной системы и является оценка поведения меди и соединений железа при увеличении количества подаваемого окислителя — кислорода дутья.

Исходное количество Cu_2O в шлаке примем соответствующим типичному составу конвертерного шлака, в котором содержание меди может достигать 3 %, что с учетом массы шлака дает 0.05 кмоль. В шлаке также присутствует магнетит, содержание которого находится в пределах 16–20 %. Начальную массу магнетита примем равной 0.1 кмоль. Равновесные количества компонентов шлака будут определены в процессе расчета.

Другая задача состоит в определении равновесного состава образующейся газовой фазы — отходящих газов, в которых присутствуют SO_2 , N_2 , O_2 .

Варьируемым параметром в нашем случае является количество дутья, подаваемого для окисления штейна заданного состава и массы. Количество кислорода в составе дутья будем изменять от 1 кмоль до 2 кмоль, что достаточно для осуществления рассматриваемых нами основных реакций. Учитывая, что пакет по умолчанию предлагает выполнить 21 вычисление, примем шаг изменения массы кислорода равным $(2-1)/20 = 0.05$ кмоль. Зададим этот шаг изменения на листе описания задачи (см. рис. 32).

Поскольку в качестве окислителя используется атмосферный воздух, мольное (и объемное) соотношение азот/кислород принимаем 79/21. Соответственно начальное количество азота равно 3.762 кмоль, а шаг изменения количества азота равен $0.05 \cdot 79/21 = 0.188$ кмоль. Количество SO_2 в составе газовой фазы будет определено в процессе расчета.

Перейдем на закладку **Options**, где укажем, что изменяемым параметром будет количество реагента (кислорода дутья), поставив галочку в Increase Amount. Число вычислений оставим равным 21, зададим температуру 1250 °C и давление в системе в 1 бар. Далее сохраняем файл описания задачи, присвоив ему выбранное имя, и нажимаем кнопку Gibbs для перехода к программе минимизации энергии Гиббса.

В панели программы **Gibbs** (см. рис. 16) далее нажимаем кнопку Calculate и после появления сообщения «All calculated, press Draw Diagramm Button!» («Вычисления закончены, нажмите кнопку построения диаграммы») переходим к построению диаграммы, нажав Draw Diagram (Построение диаграммы).

В появившейся панели Species of System (Вещества) выбираем для отображения по оси X количество кислорода (оно и количество азота отмечены стрелочками), затем для отображения по оси Y — все компоненты шлага (рис. 33), буксируя по ним указатель мыши при нажатой левой кнопке. Затем нажимаем кнопку ОК.

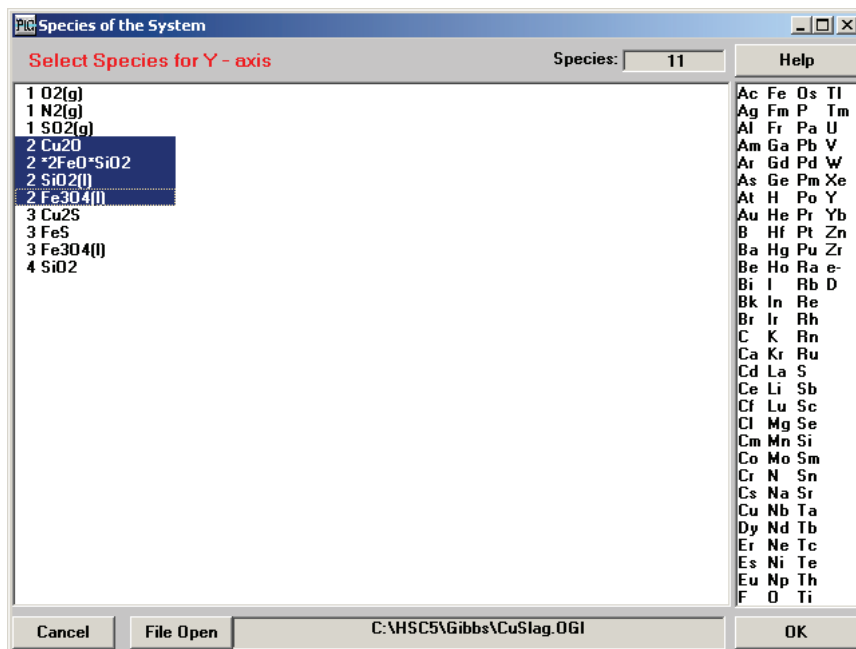


Рис. 33. Выбор веществ, отображаемых по оси Y

Детализация отображаемых параметров для построения диаграммы показана на рис. 27. Нажимаем кнопку **Diagram** и получаем (рис. 34) результаты расчета равновесных количеств веществ в шлаке в зависимости от количества подаваемого окислителя (кислорода дутья).

Из рисунка следует, что увеличение количества кислорода в подаваемом дутье свыше 1.6 кмоль приводит к окислению меди и переходу ее в шлак в виде оксида Cu_2O , при меньших количествах кислорода в дутье практически вся медь сульфидируется и переходит в штейн.

Расчет показывает, что улучшаются условия окисления железа с образованием магнетита, количество последнего начинает увеличиваться. Условия образования fayalita ухудшаются, вследствие чего в шлаке растет количество свободного кремнезема и уменьшается количество

фаялита. Причины происходящего становятся ясны после построения диаграммы, отражающей расчет равновесного состава штейна при изменении количества кислорода, подаваемого с дутьем (рис. 35).

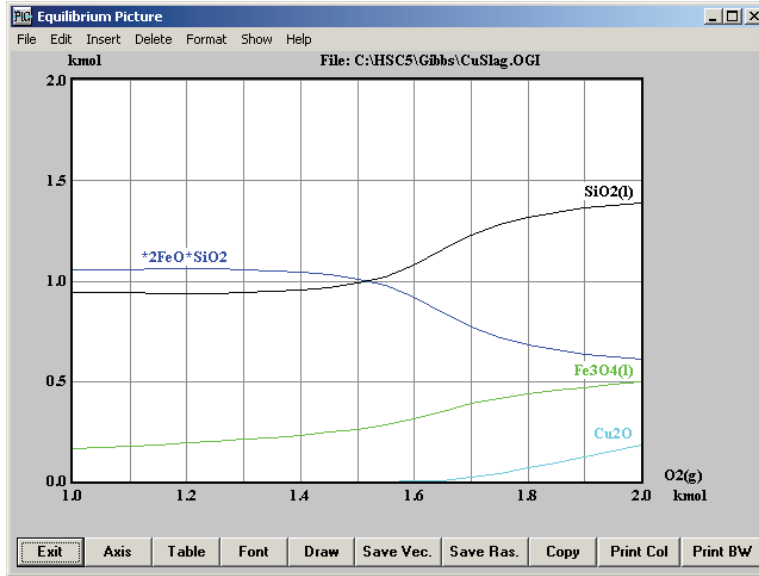


Рис. 34. Равновесные количества веществ в шлаке

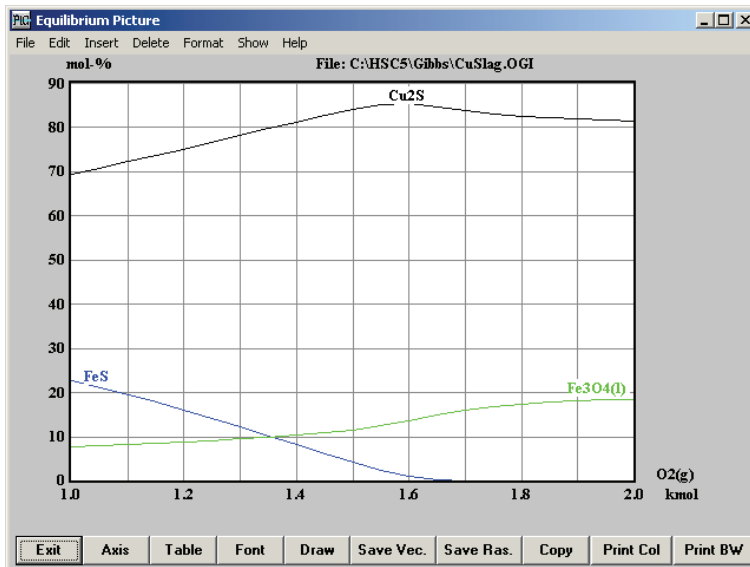
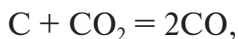


Рис. 35. Равновесный состав штейна в зависимости от количества подаваемого кислорода в дутье

Левая часть диаграммы (до 1.6 кмоль кислорода) соответствует окислению железа, образованию его силиката и переходу последнего в шлак. Содержание Cu_2S растёт, стремясь к 90 %. При дальнейшем окислении сульфида железа в штейне практически не остается, но увеличивается содержание магнетита.

Очевидной является необходимость удаления шлака, в противном случае в шлаке быстро увеличивается количество окисленной меди и магнетита и создаются условия для увеличения потерь меди.

Следующий пример позволяет оценить влияние температуры и давления на развитие реакции Будуара — Белла



которая имеет большое практическое значение в технологических процессах, обладающих восстановительным характером.

Пусть исходно в системе присутствует 2 кмоль углерода, в контакте с которым находится воздух, содержащий 1 кмоль кислорода и 3.762 кмоль азота, что недостаточно для полного сгорания углерода до CO_2 . Однако при горении углерода при условии полного использования кислорода образуется 1 кмоль диоксида углерода CO_2 , и он способен реагировать с оставшимся твердым углеродом по реакции Будуара — Белла. Каков равновесный состав образующегося газа? Как влияет на этот состав температура? Ответ может быть получен путем расчета равновесного состава газа в диапазоне температур (например 0–1000 °C) с помощью модуля **Equilibrium Compositions**.

На основании принятых исходных данных формируем файл описания задачи (рис. 36).

Назначаем изменяемые условия, перейдя на закладку **Options**. Число вычислений оставим по умолчанию равным 21, тогда шаг по температуре будет равен 5 % от диапазона, или 50 °C. Установим изменяемый параметр — температуру, поставим галочку в позицию Increase Temperature (Изменяя температуру). Давление оставим равным 1 бар.

Сохранив предварительно файл, нажимаем кнопку Gibbs, затем в панели программы **Gibbs** последовательно нажимаем кнопки Calculate и Draw Diagram.

Выбираем в следующей панели параметры, отображаемые по осям: X — температура, Y — концентрации CO , CO_2 , O_2 , N_2 . В панели детализации отображаемых параметров выберем Equilibrium Composition (Равновесный состав) и Amount kmol (Количество, кмоль).

The screenshot shows a software window titled "Equilibrium Calculations C:\HSC5\Gibbs\BduarBell.igi". The window contains a menu bar (File, Edit, View, Insert, Delete, Format, Units, Calculate, Help) and a toolbar. Below the menu is a formula bar with "C3" and "=SUM(C4:C7)". The main area is a table with 8 columns: "SPECIES Formula", "Temper. C", "Amount kmol", "Amount %", "Step kmol", "Step %", and "Activity Coeff.". The table has 20 rows. Rows 1-7 are populated with data for the Boudouard reaction at 25,000 C. Row 1 is a summary row for "Solid" with 2.000 kmol and 100.000%. Rows 2-7 list "C", "CO2(g)", "CO(g)", "N2(g)", and "O2(g)" with their respective amounts and percentages. Row 3 has a red border around the "Amount kmol" value of 4.762. Rows 8-20 are empty. At the bottom, there is a "Species" dropdown menu and a toolbar with buttons: Exit, Ins Phase, Del Phase, Ins Row, Del Row, Open, C:\HSC5\Gibbs\BduarBell.igi, Save, and Gibbs.

	SPECIES Formula	Temper. C	Amount kmol	Amount %	Step kmol	Step %	Activity Coeff.
1	Solid	25.000	2.000	100.000			
2	C	25.000	2.000	100.000			1.000
3	Gas		4.762	100.000			
4	CO2(g)	25.000					1.000
5	CO(g)	25.000					1.000
6	N2(g)	25.000	3.762	79.000			1.000
7	O2(g)	25.000	1.000	21.000			1.000
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

Рис. 36. Расчет равновесных составов газа по реакции Бодуара — Белла

Поскольку мы выбрали все компоненты газовой фазы, программа при построении графиков по оси Y будет отображать мольный процент компонентов в составе фазы. Поскольку CO , CO_2 , O_2 , N_2 близки по свойствам к идеальным газам, можно считать, что мольные проценты тождественны объемным содержаниям перечисленных газов.

Представление о составе газовой фазы дает диаграмма на рис. 37. Ниже 400°C горение углерода приводит к образованию диоксида углерода и полному расходованию кислорода, поступившего с воздухом. Образуется газовая смесь, в которой 21 % CO и 79 % N_2 . В области высоких температур (1000°C) весь диоксид углерода восстанавливается до монооксида, образуется газовая смесь в которой 1 кмоль CO и 2 кмоль азота, состав такой смеси — 33 % монооксид углерода, 77 % азот. В диапазоне $400\text{--}900^\circ\text{C}$ состав газовой смеси изменяется: происходит увеличение содержания CO и уменьшение содержания CO_2 и N_2 .

Еще один пример использования модуля **Equilibrium Composition** — анализ поведения высших сульфидов меди и железа при нагревании.

Высшие сульфиды халькопирит CuFeS_2 , борнит Cu_5FeS_4 , ковеллин CuS , пирит FeS_2 являются минеральными составляющими медной руды и концентрата. Они при нагревании в инертной атмосфере склонны диссоциировать с образованием более прочных низших сульфидов и выделением части серы в виде паров элементарной серы. Поскольку прочность молекул высших сульфидов индивидуальна для каждого из соединений, их диссоциация начинается при разных температурах и может быть неполной даже в области довольно высоких температур, характерных для обжига и плавки медного сырья. Определим температуру начала диссоциации и степень ее завершения для перечисленных выше сульфидов.

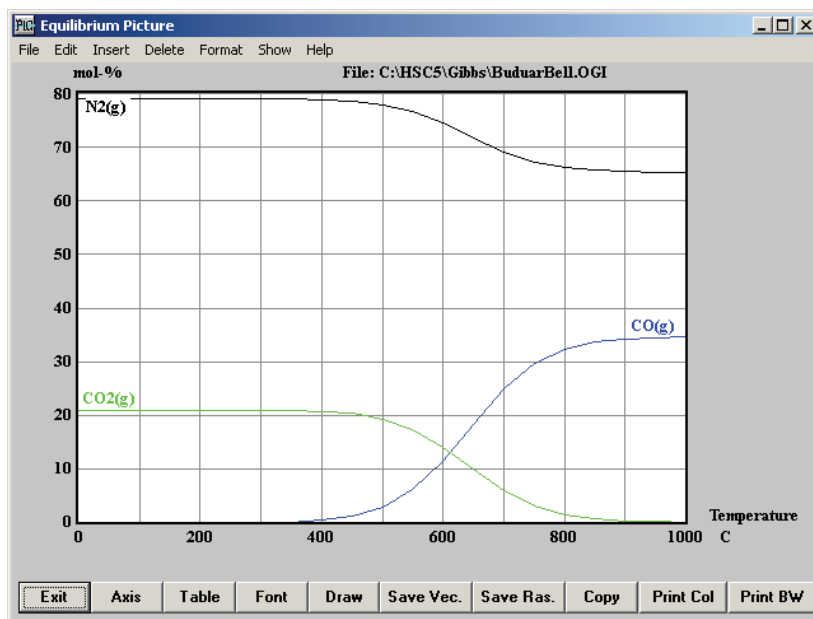


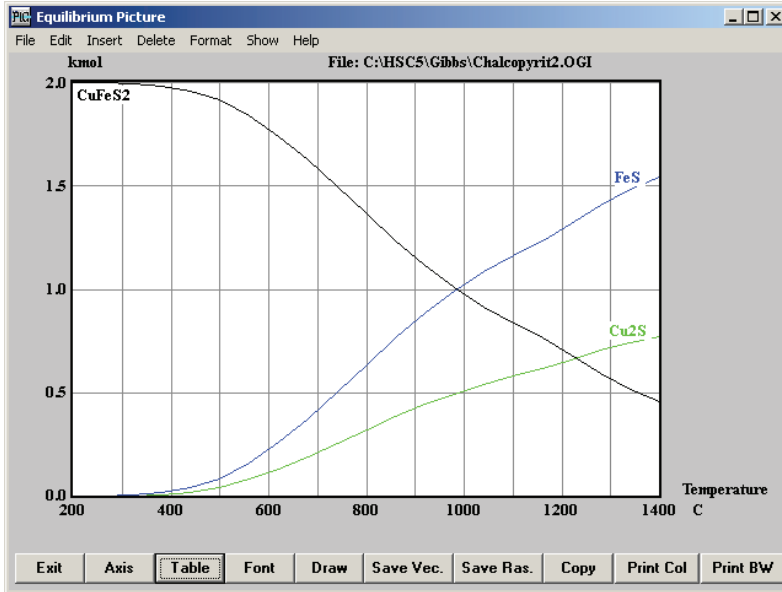
Рис. 37. Состав газовой фазы по реакции Будуара — Белла

Используя модуль **Equilibrium Compositions** проведем расчет для каждого из сульфидов в диапазоне температур 200–1400 °С, имеющем практическое значение для обжига и плавки. Последовательность решения данной задачи описана выше и включает следующие шаги:

- 1) создание файла описания задачи, задание диапазона изменения параметра (температуры) и числа вычислений, сохранение файла;
- 2) запуск программы **Gibbs**, расчет равновесного состава системы;
- 3) определение параметров, отображаемых по X и Y осям диаграммы;
- 4) детализация параметров, отображаемых по осям диаграммы.

Полученные результаты в виде графиков зависимости равновесного количества сульфида в конденсированной фазе от температуры приведены на рис. 38.

a



б

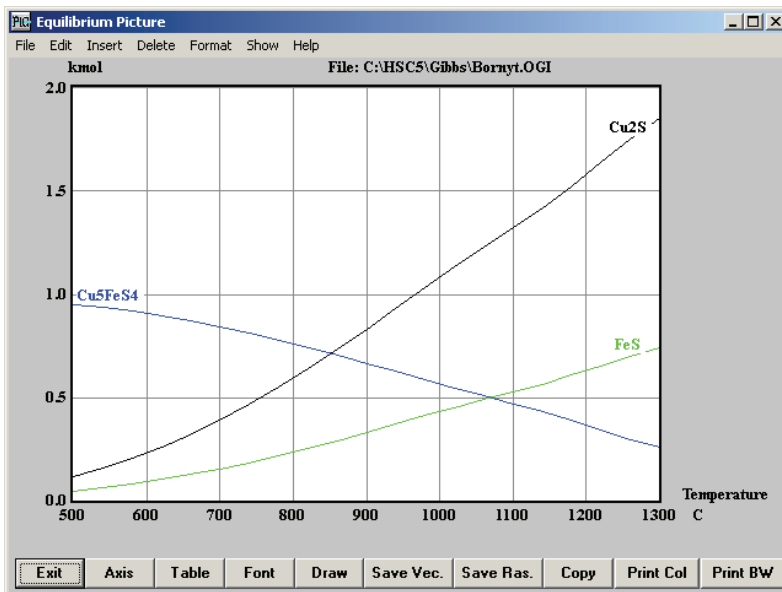
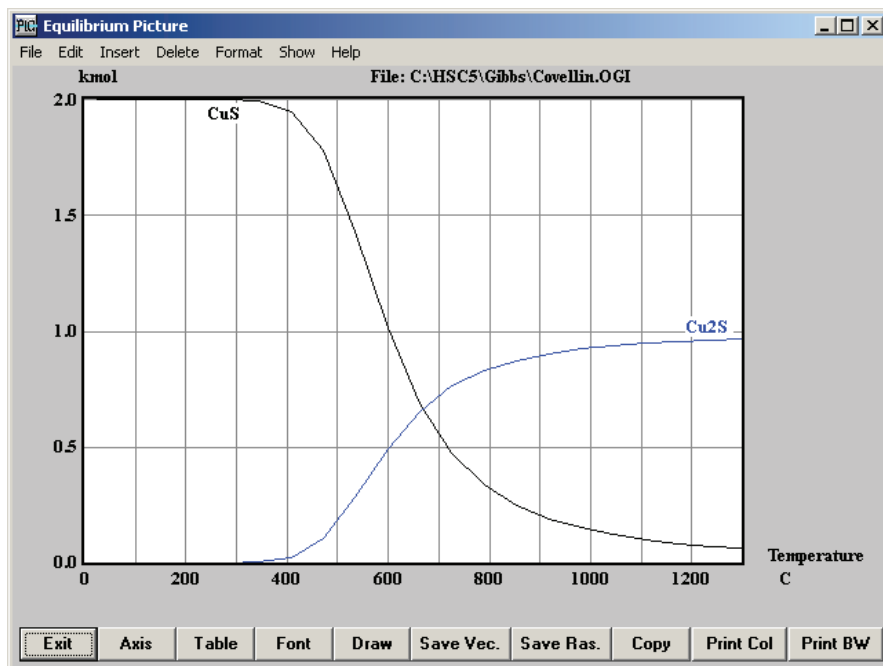


Рис. 38. Зависимость от температуры степени диссоциации халькопирита (*a*), борнита (*б*) (Начало. Окончание на с. 59)

6



2

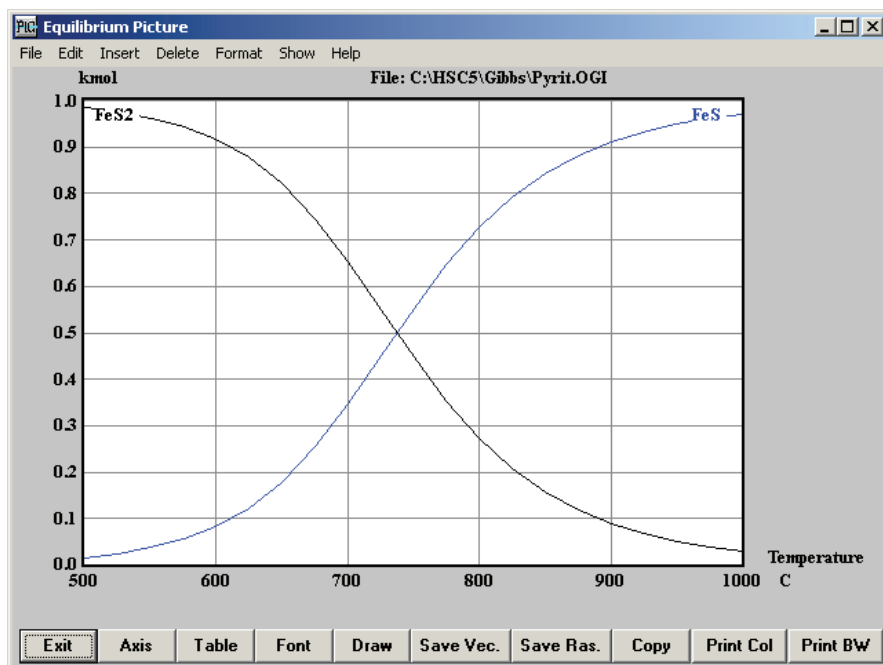


Рис. 38. Зависимость от температуры степени диссоциации ковеллина (6),
пирита (2) (Окончание. Начало на с. 58)

Как видно на рис. 38, температура, соответствующая разложению высшего сульфида наполовину, равна в ряду CuFeS_2 — Cu_5FeS_4 — CuS — FeS_2 соответственно 960, 1070, 600, 740 °С. Таким образом, по устойчивости к диссоциации наиболее прочным является борнит, менее прочны халькопирит, пирит, а наименее прочен ковеллин.

Следует иметь в виду, что выводы относительно способности высших сульфидов к диссоциации получены по результатам термодинамических расчетов. На практике ход реакций диссоциации определяется еще и кинетическими факторами, способными значительно изменить полноту диссоциации и изменить значения температур, соответствующих разложению высших сульфидов наполовину. К сожалению, рассчитать кинетические характеристики с помощью пакета HSC Chemistry не представляется возможным. Однако для предварительных оценок поведения компонентов сырья при обжиге и плавке достаточно и результатов термодинамических расчетов.

Завершая обзор приемов работы с модулем **Equilibrium Compositions**, рассмотрим пример расчета равновесного состава шлака, находящегося в контакте с медным штейном и газовой атмосферой в печи плавки на штейн.

2.3. Диаграммы устойчивости фаз. Модуль Tpp-Diagrams и Lpp-Diagrams

Модуль **Tpp-Diagrams** и **Lpp-Diagrams** предназначен для быстрой предварительной оценки наиболее устойчивых фаз при заданных термодинамических условиях. Предполагается, что рассматриваемая система содержит три элемента. При этом Tpp-диаграмма показывает границы области устойчивости фаз при изменении температуры и парциального давления (в логарифмической шкале) выбранного компонента в газовой фазе (например, кислорода, диоксида серы, восстановительного газа) при постоянстве парциального давления другого компонента и общего давления в системе. Lpp-диаграмма показывает границы устойчивости фаз в координатах (логарифмических) парциального давления компонента 1 — парциального давления компонента 2 при изотермических условиях и заданном общем давлении в системе.

Парциальное давление компонентов на диаграммах выражено в барах (1 бар = 100 кПа).

2.3.1. Модуль Trp-Diagrams (Построение Trp-диаграмм)

Для обращения к модулю в главном меню пакета нажимаем кнопку Trp-Diagrams (Построение Trp-диаграмм), при этом открывается окно (рис. 39).

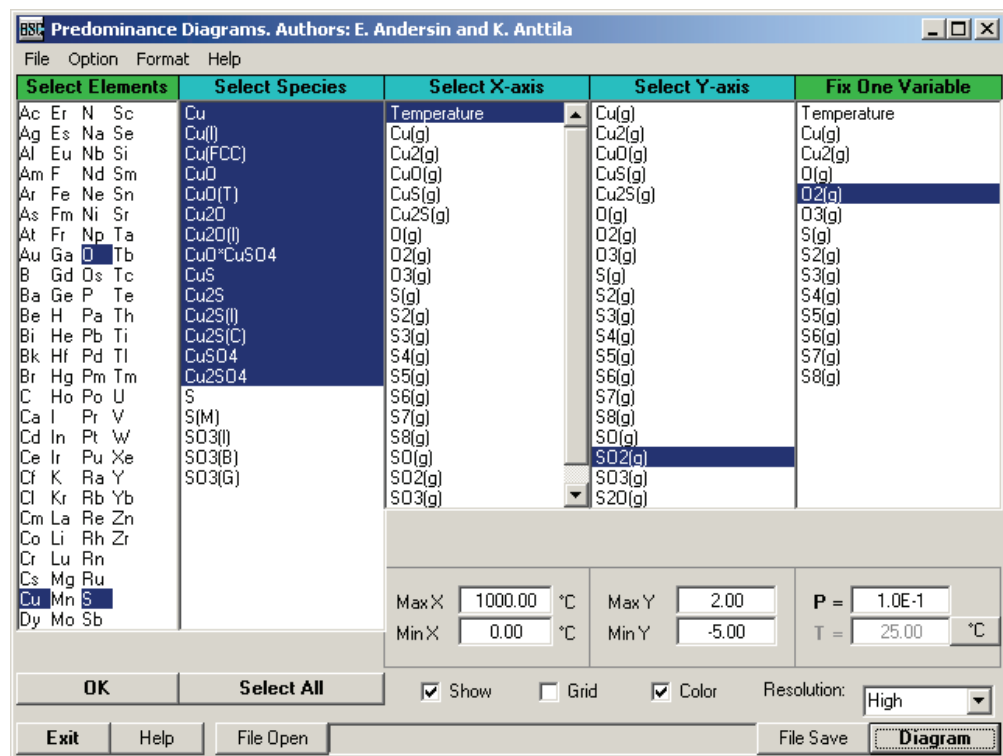


Рис. 39. Окно выбора условий для построения Trp-диаграммы Cu — S — O

Пусть нас интересуют области устойчивости соединений меди в тройной системе Cu — S — O при изменении температуры в пределах 0–1000 °C, парциальном давлении кислорода в системе 0.1 бар и изменяющемся парциальном давлении диоксида серы.

Построение диаграмм этого типа начинается с выбора элементов. В окне (рис. 39) в области Select elements (Выбор элементов) левой кнопкой мыши отмечаем три элемента нашей системы Cu — S — O в любом порядке и нажимаем кнопку ОК в нижней части этой области. Далее нажимаем Select Species (Выбор веществ) и в следующей области окна отображается список веществ, содержащих выбранные элементы.

Если нет причин полагать, что некоторые вещества из представленного списка не могут существовать при назначенных условиях в системе, достаточно нажать кнопку **Select All (Выбрать все)** под этой областью — все вещества в списке будут выделены синим цветом и будут учтены в последующем расчете.

Если есть основания полагать, что некоторые из веществ не могут присутствовать в системе при назначенных условиях, их следует исключить из активного списка. Для этого при нажатой кнопке **Ctrl** на клавиатуре наводим курсор на выбранное вещество и нажимаем левую кнопку мыши. Цветовое выделение снимается. Далее так же поступаем с другими исключаемыми веществами. В рассматриваемом примере такими веществами являются элементарная сера и SO_3 .

Переходим в область **Select X-axis (Выбрать для оси X)** и указываем параметр, который будет отображаться по оси X , в нашем случае это температура (**Temperature**). В следующей области **Select Y-axis (Выбрать для оси Y)** аналогично указываем, что по оси Y будет отображаться парциальное давление SO_2 . В правой области **Fix One Variable (Фиксированная переменная)** указываем, что неизменным, фиксированным значением будет парциальное давление кислорода O_2 .

В нижней правой части окна указываем границы температурного диапазона по оси X : минимальную температуру 0 и максимальную 1000 °C. Задаем также интервал интересующих нас значений парциального давления SO_2 , который будет отображаться по оси Y . Шкала этой оси логарифмическая, поэтому в качестве верхнего предела указываем 2, нижнего — 5. Давление кислорода в системе указываем равным 0.1 бар (1.E-1).

Остальные элементы рабочего окна отвечают за цвет областей устойчивости фаз, качество рисования границ, наличие или отсутствие координатной сетки, наложенной на изображение диаграммы. Их можно оставить без изменения.

При необходимости файл с условиями задачи можно сохранить для последующего использования, нажав **File Save (Сохранить файл)**. В последующем можно вернуться к работе с данным файлом, нажав кнопку **File Open (Открыть файл)**.

Нажимаем кнопку **Diagram (Диаграмма)** в правом нижнем углу окна. Появляется окно диаграммы (рис. 40). Диаграмма представляет собой график с осями температура — логарифм парциального давления

SO_2 . В пределах диаграммы выделены цветом области существования CuSO_4 , $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, CuO и Cu_2O . Например, при парциальном давлении SO_2 в системе, равном 0.1 бар (10 об. % SO_2 при общем давлении в системе 1 бар, близком к атмосферному), и парциальном давлении кислорода 0.1 бар CuSO_4 является наиболее устойчивым соединением в этой тройной системе до температуры 760°C , до 800°C устойчив оксисульфат $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$, до температуры несколько ниже 1000°C — CuO , а свыше — Cu_2O .

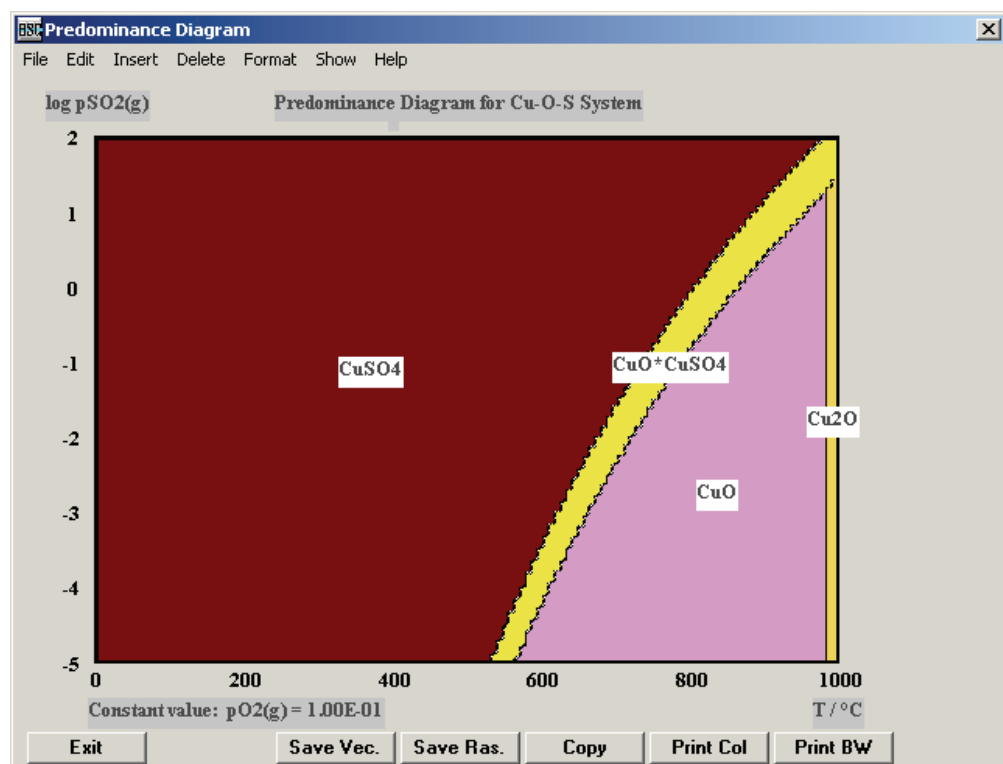


Рис. 40. Диаграмма устойчивости фаз системы $\text{Cu} - \text{S} - \text{O}$

Рассмотрим пределы устойчивости фаз в тройной системе $\text{Zn} - \text{S} - \text{O}$. Аналогично предыдущему примеру, начинаем работу с формирования условий задачи (рис. 41). Пределы изменения температуры, парциального давления SO_2 и давление кислорода в системе примем такими же, что и в предыдущем примере.

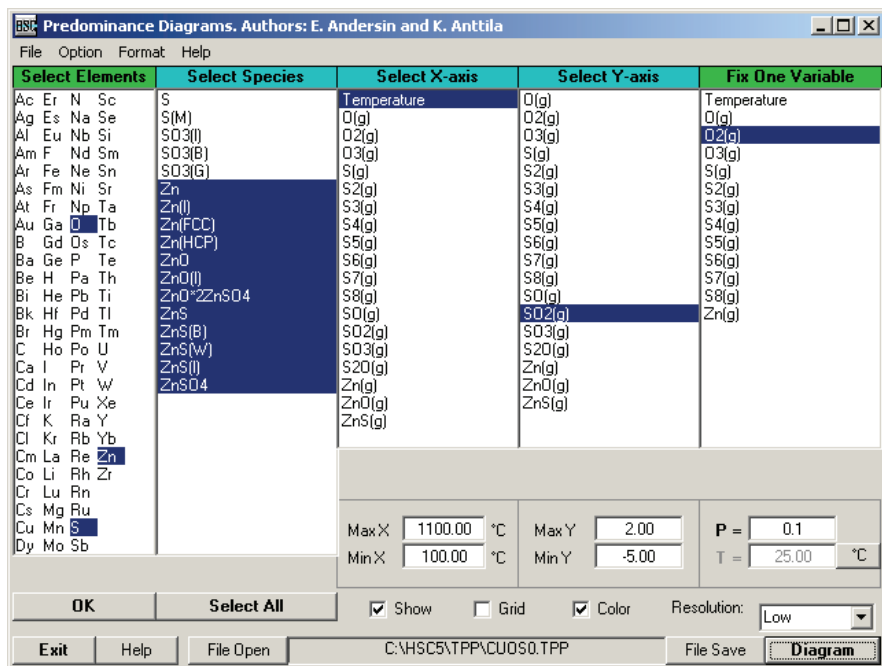


Рис. 41. Окно выбора условий для построения Трр-диаграммы Zn — S — O

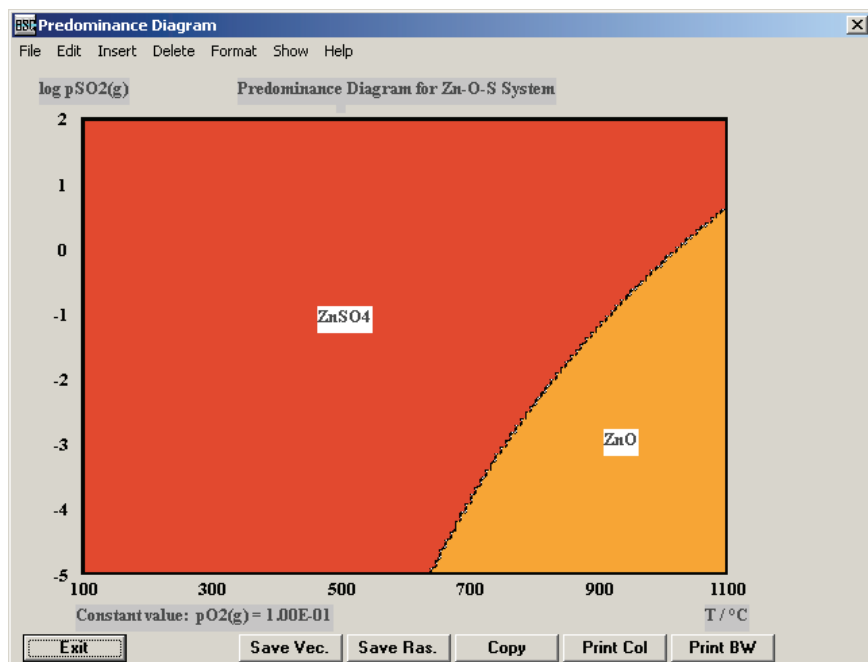


Рис. 42. Диаграмма устойчивости фаз системы Zn — S — O

Диаграмма устойчивости фаз (рис. 42) дает представление о границах области устойчивости фаз: при постоянном объемном содержании SO_2 , соответствующем парциальному давлению 10^{-1} бар, граница области существования сульфата и сульфида соответствует температуре свыше 900°C , что отвечает практике обжига цинковых концентратов и расчетам, выполненным нами ранее с помощью модуля **Equilibrium Compositions**.

2.3.2. Модуль Lpp-Diagrams (Построение Lpp-Диаграмм)

С помощью данного модуля получают диаграммы устойчивости фаз при заданной температуре в логарифмических координатах по осям X и Y , соответствующим логарифмам парциальных давлений. Для построения диаграмм этого типа необходимо запустить модуль и в открывшемся окне (рис. 43) задать исходные данные:

- 1) выбрать три элемента, определяющих систему, например Cu, S, O, и нажать ОК;
- 2) в следующей области окна нажать кнопку All (Все), будут выделены все формулы веществ, в составе которых присутствуют выбранные элементы;
- 3) выбрать газообразное соединение, логарифм парциального давления которого будет отображаться по оси X , в нашем примере выберем SO_2 ;
- 4) выбрать газообразное соединение, логарифм парциального давления которого будет отображаться по оси Y , в нашем примере выберем O_2 ;
- 5) задать необходимую температуру, например 1250°C ;
- 6) сохранить файл с условиями задачи, нажав File Save и задав имя файла;
- 7) нажать PSD — и на экране появится диаграмма (рис. 44).

На диаграмме будут отображены области стабильности фаз. Использование диаграмм такого типа позволяет легко оценить влияние парциальных давлений газообразных веществ, обычно O_2 , SO_2 , S_2 , Cl_2 , на стабильность конденсированных соединений при определенной температуре, что требуется при поиске оптимальных условий окисления, сульфидирования, хлорирования и т. п.

Phase Stability Diagram

Authors: W Russell, N Shah, A Fine, A Morris, D Murphy and A Roine

Select 3 Elements	Select Species	All	Select X - axis	Select Y - axis
Ac Cu Lu Re Y	Cu		Cu(g)	Cu(g)
Ag Dy Mg Rh Yb	Cu(FCC)		Cu2(g)	Cu2(g)
Al Er Mn Rn Zn	CuO		CuO(g)	CuO(g)
Am Es Mo Ru Zr	CuO(T)		CuS(g)	CuS(g)
Ar Eu N S	Cu2O		Cu2S(g)	Cu2S(g)
As F Na Sb	CuO+CuSO4		O(g)	O(g)
At Fe Nb Sc	CuS		O2(g)	O2(g)
Au Fm Nd Se	Cu2S		O3(g)	O3(g)
B Fr Ne Si	Cu2S(C)		S(g)	S(g)
Ba Ga Ni Sm	CuSO4		S2(g)	S2(g)
Be Gd Np Sn	Cu2SO4		S3(g)	S3(g)
Bi Ge O Sr	S		S4(g)	S4(g)
Bk H Os Ta	S(M)		S5(g)	S5(g)
Br He P Tb	S03(B)		S6(g)	S6(g)
C Hf Pa Tc	S03(G)		S7(g)	S7(g)
Ca Hg Pb Te			S8(g)	S8(g)
Cd Ho Pd Th			S0(g)	S0(g)
Ce I Pm Ti			S02(g)	S02(g)
Cf In Po Tl			S03(g)	S03(g)
Cl Ir Pr Tm			S20(g)	S20(g)
Cm K Pt U				
Co Kr Pu V				
Cr La Ra W				
Cs Li Rb Xe				

OK

☐ Liquids

Temperature: 1250 C

Exit Help C:\HSC5\Lpp\CuO\$1250.ips File Save PSD

Рис. 43. Исходные данные для построения диаграммы стабильности фаз в координатах $\text{Log}(P_{\text{SO}_2}) - \text{Log}(P_{\text{O}_2})$

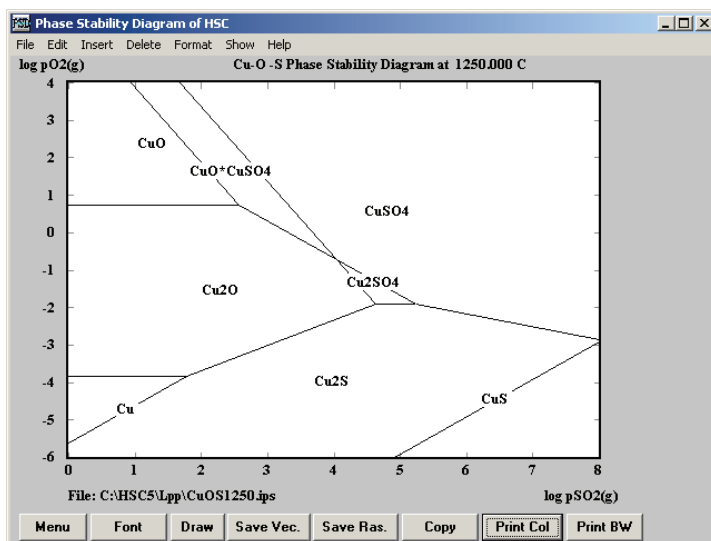


Рис. 44. Диаграмма стабильности фаз в координатах $\text{Log}(P_{\text{SO}_2}) - \text{Log}(P_{\text{O}_2})$

3. Технологические и теплотехнические расчеты

3.1. Расчет рационального состава. Модули Mineralogy Iterations и Composition Conversions

Обычно состав исходных материалов и продуктов в технологических процессах определяется по результатам химического анализа и дает содержание элементов и некоторых химических соединений. Например, состав медного сульфидного концентрата, мас. %: Cu 16.20; Fe 26.92; Zn 3.20; Pb 1.20; S 34.70; SiO₂ 4.50; CaO 2.50; Al₂O₃ 3.00; прочие 7.78.

По данным минералогического анализа известно также, что перечисленные элементы в сульфидном концентрате присутствуют в виде соединений (минералов), отвечающих определенным формулам. Определить, в каких именно соединениях присутствуют цветные металлы и железо, непросто. Для этого необходимо использовать методы рентгенофазового анализа. Еще сложнее аналитическими методами установить количество соединений в составе, поскольку методы рентгенофазового анализа являются полуколичественными. Вместе с тем состав сырья в значительной мере определяет содержание и результат технологического процесса, поскольку от него зависит, какие химические реакции произойдут, насколько полно они завершатся и каковы будут их скорости.

Не имея исчерпывающей информации о составе сырья, технологи-металлурги опираются на так называемый рациональный состав. Принцип расчета рационального состава состоит в том, что исходя из известных свойств элементов, входящих в состав сырья, предлагается набор соединений, образование которых вероятно и подтверждается данными практики (минерал-петрографическим анализом, например).

Следует ожидать, что в сульфидном медном концентрате прежде всего медь будет связана с серой в устойчивые сульфиды, наиболее часто такими являются халькопирит CuFeS_2 и ковеллин CuS . Минералогический анализ дает основания считать, что 75–80 % меди от ее массы в концентрате связано в халькопирит, остальное — в ковеллин. Цинк и свинец также образуют сульфидные минералы сфалерит ZnS и галенит PbS . Значительная часть железа образует пирит FeS_2 , могут присутствовать оксиды железа, например гематит Fe_2O_3 . Наиболее распространенными минералами пустой породы являются кремнезем SiO_2 в различных минеральных формах и известняк CaCO_3 , а также многочисленные минералы на основе Al_2O_3 . Набор минералов зависит от геохимических особенностей формирования месторождения руды, из которой получен концентрат.

После определения и обоснования набора соединений, следует расчет, основанный на стехиометрических соотношениях между элементами в молекулах веществ. При этом возможен как прямой порядок расчета — от элементного состава к рациональному, так и обратный, когда элементный состав определяется как результат смешивания соединений, массы которых заданы.

Обратный расчет возможен всегда, прямой — не всегда и зависит от корректности принятых исходных допущений: правильного выбора веществ, распределения элемента между несколькими веществами (если таковые имеются), погрешности определения содержания элементов по результатам химического анализа.

Для упрощения расчетов рационального состава по элементному и составу смесей в пакете программ HSC Chemistry имеются модули Mineralogy Iterations и Conversions. Обращение к этим модулям осуществляется через соответствующие кнопки главного меню.

Запустим модуль **Mineralogy Iterations**, нажав кнопку в главном меню. При этом на экране появится окно расчета (рис. 45).

Пусть нам необходимо определить элементный состав смеси из Na_2SO_4 , Cu_2S , ZnO и CaCl_2 в количестве (соответственно) 50, 30, 5, 15 кг.

В колонке A, начиная со строки 5, приведем перечень веществ, а в колонке D укажем соответственно их массы (рис. 46). В процессе ввода данных в колонках E–K появятся в алфавитном порядке символы элементов, присутствующие в формулах соединений. В ячейках E5–K8 отображается масса элементов в составах соответствующих

соединений. В строке 4 выводится результирующий элементный состав. В ячейке A1 можно задать название смеси, а в C4 — ее общую массу, при этом в ячейках столбца C будет рассчитана масса всех составляющих смеси.

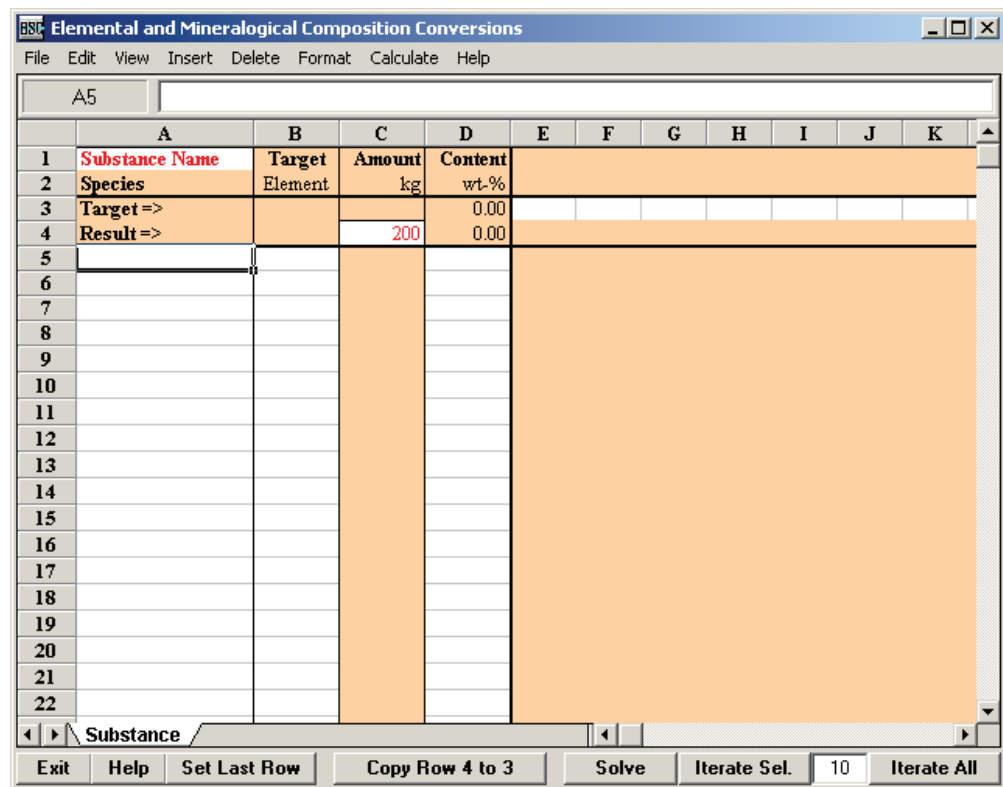


Рис. 45. Рабочее окно модуля Mineralogy Iteration

Возможен и обратный расчет, от заданного элементного состава к соединениям. Этот расчет более сложен, поскольку элементный состав может иметь ошибки определения содержания элементов, влияющие на результат расчета.

Для перехода от элементного состава к составу по соединениям модуль предлагает три варианта: Solve (Решение), Automatic Iterative Method (Автоматический Итерационный Расчет) и Manual Iterative Method (Ручной Итерационный Расчет).

Первый вариант Solve (Решение) основан на использовании методов матричной алгебры. Для его использования надо скопировать ре-

зультат расчета элементного состава из строки 4 в строку 3, для чего на рабочем листе есть специальная кнопка. Затем в ячейки, где была задана масса компонентов смеси, следует ввести 1, а потом нажать кнопку Solve (Решить).

Обычно метод не может найти точного решения, в этом случае добавляются строки с некоторыми элементами, количество которых указывается в колонке D. Эти строки могут быть удалены нажатием Delete Row (Удалить строку).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	Substance Name	Target	Amount	Content	Ca	Cl	Cu	Na	O	S	Zn
2	Species	Element	kg	wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%
3	Target =>			7.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
4	Result =>		200	100.00	5.42	9.58	23.96	16.19	23.51	17.33	4.02
5	Na2SO4		100	50.00				16.19	22.53	11.29	
6	Cu2S		60	30.00			23.96			6.04	
7	ZnO		10	5.00					0.98		4.02
8	CaCl2		30	15.00	5.42	9.58					
9											
10											
11											
12											
13											
14											
15											
16											
17											
18											
19											
20											
21											
22											

Substance

Exit Help Set Last Row Copy Row 4 to 3 Solve Iterate Sel. 10 Iterate All

Рис. 46. Расчет элементного состава смеси

Второй вариант Automatic Iterative Method (Автоматический Итерационный Расчет) выполняется в следующем порядке. Вначале задаем формулы компонентов смеси в колонке A, начиная со строки 5. Далее в столбце D задаем 1 для всех веществ. В столбце B указываем целевые элементы, по которым будут рассчитываться массы веществ. Нельзя указывать один элемент для двух или более веществ, в этом случае по-

требуются ручные итерации. В строке 3, выделенной красным цветом, начиная со столбца Е вводим элементный состав.

Нажав кнопку Iterate All (Вычислить все) в нижнем правом углу панели получим результат вычислений. Так, для медного концентрата, элементный состав которого приведен выше (рис. 47), и принятых соединений результат расчета приведен на рис. 47.

Elemental and Mineralogical Composition Conversions												
File Edit View Insert Delete Format Calculate Help												
D14												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
1	Substance Name	Target	Amount	Content	Al	C	Ca	Cu	Fe	O	Pb	
2	Species	Element	kg	wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	#wt-%	
3	Target =>			100.00	2.40	1.20	4.00	16.20	26.90	8.10	1.20	
4	Result =>		200	100.00	2.38	1.19	3.97	16.18	26.71	8.55	1.19	
5	CuFeS2	Cu	69	34.45				11.93	10.48			
6	CuS	S	13	6.40				4.25				
7	FeS2	Fe	70	34.86					16.23			
8	ZnS	Zn	9	4.74								
9	PbS	Pb	3	1.38							1.19	
10	SiO2	Si	9	4.46						2.38		
11	CaCO3	Ca	20	9.92		1.19	3.97			4.76		
12	Al2O3	Al	8	3.80	2.38					1.41		
13	Fe2O3	O	0	0.00					0.00	0.00		
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												

Substance

Exit Help Set Last Row Copy Row 4 to 3 Solve Iterate Sel. 10 Iterate All

Рис. 47. Рациональный состав медного концентрата

Внимательное изучение результата расчета показывает, что имеется некоторое отклонение от заданного элементного состава. Для уменьшения такого отклонения следует несколько раз нажать кнопку Iterate All (Вычислить все), при этом результат расчета приближается к заданному элементному составу.

Третий вариант Manual Iterative Method (Ручной Итерационный Расчет) применяется в том случае, если автоматические итерации не позволяют получить удовлетворительного совпадения заданно-

го и расчетного элементного состава. В этом случае пользователь может вручную изменять количество тех или иных веществ в смеси для лучшего соответствия достигнутого и заданного элементного состава в строках 4 и 3 соответственно.

Нажатие кнопки **Set Last Row** (Установить последнюю строку) приведет к тому, что все строки ниже выбранной при перерасчете будут сохранять фиксированные значения, это актуально для таких веществ, как SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , содержание которых определяется химическим анализом и в расчете не изменяется.

Довольно часто на переработку поступает смесь концентратов разного состава. Для расчета состава смеси с помощью команды меню **Insert Sheet (Вставить лист)** вставляются дополнительные расчетные листы, закладки которых видны в нижней части рабочего листа. Элементный состав концентрата на каждом из листов может быть задан индивидуально. Масса каждого из концентратов указывается в ячейке C4 рабочего листа, затем рассчитываются массы веществ в составе каждого концентрата. Для расчета средневзвешенного состава смеси концентратов достаточно выбрать в меню рабочего листа команду **Calculate (Вычислить)**, а в выпадающем меню **Mixture Composition (Состав смеси)**. При этом появляется дополнительный рабочий лист с закладкой **Mixture (Смесь)**, где в ячейке C4 показана суммарная масса всех компонентов смеси и приведены средневзвешенные элементные и рациональные составы.

Модуль **Composition Conversions** представляет собой упрощенное средство для решения подобных задач и запускается из главного меню соответствующей кнопкой. Используем возможности этого модуля для расчета состава медного штейна. Пусть штейн состоит из Cu_2S , FeS , Fe_3O_4 , ZnS и PbS в количестве соответственно, мас. %: 60, 30, 5, 4 и 1. Запустив модуль (рис. 48), вводим формулы веществ и их содержание в массовых процентах. В строке **Substance (Элементы)** отображаются элементы, входящие в состав веществ, а в строках, соответствующих веществам, — массовое содержание элементов в каждом из веществ. Нажав кнопку **Convert to Elements (Преобразовать в элементный состав)**, получим элементный состав штейна в соответствующей строке в массовых процентах.

Указав общее количество штейна, например 330 кг, и нажав кнопку **kg**, получим массы всех составляющих и элементов в килограммах.

Composition Conversions

File Edit Insert Delete Format Help

B11

SUBSTANCE	Total wt.-%	Cu wt.-%	Fe wt.-%	O wt.-%	Pb wt.-%	S wt.-%	Zn wt.-%	Total wt.-%
	100.00	47.91	22.68	1.38	0.87	24.48	2.68	100.00
SPECIES	Total wt.-%	Cu wt.-%	Fe wt.-%	O wt.-%	Pb wt.-%	S wt.-%	Zn wt.-%	Total wt.-%
	100.00							
Cu ₂ S	60.00	79.86				20.14		100.00
FeS	30.00		63.53			36.47		100.00
Fe ₃ O ₄	5.00		72.36	27.64				100.00
ZnS	4.00					32.90	67.10	100.00
PbS	1.00				86.60	13.40		100.00

Convert to Elements Amount kg: 330 Convert to Species

Exit Ins Row Del Row wt.-% kg Ins Col Del Col Print

Рис. 48. Расчет элементного состава штейна по заданному вещественному

Composition Conversions

File Edit Insert Delete Format Help

A11 Zn

SUBSTANCE	Total wt.-%	Cu wt.-%	Fe wt.-%	O wt.-%	Pb wt.-%	S wt.-%	Zn wt.-%	Total wt.-%
	100.00	40.00	29.00	2.50	1.00	25.00	2.50	100.00
SPECIES	Total wt.-%	Cu wt.-%	Fe wt.-%	O wt.-%	Pb wt.-%	S wt.-%	Zn wt.-%	Total wt.-%
	100.00							
Cu ₂ S	50.09	79.86				20.14		100.00
FeS	35.35		63.53			36.47		100.00
Fe ₃ O ₄	9.04		72.36	27.64				100.00
ZnS	5.67					32.90	67.10	100.00
PbS	1.15				86.60	13.40		100.00
Zn	-1.30						100.00	100.00

Convert to Elements Amount kg: 100 Convert to Species

Exit Ins Row Del Row wt.-% kg Ins Col Del Col Print

Рис. 49. Расчет вещественного состава по заданному элементному

Обратный расчет возможен не всегда. Пусть штейн имеет следующий элементный состав, мас. %: Cu 40; Fe 29; S 25; Zn 2.5; Pb 1; O 2.5. Зададим его в новом рабочем листе (рис. 49) в строке элементного состава, затем нажмем кнопку **Convert to Species** (Преобразовать в вещественный состав). Из полученного результата следует то, что содержание цинка, указанное в элементном составе, недостаточно для полного связывания серы во все соединения, входящие в состав штейна. Требуется коррекция элементного состава с последующим расчетом вещественного. Такая коррекция может быть выполнена пользователем вручную.

3.2. Модуль Heat and Material Balances (Тепловые и материальные балансы)

Наиболее полная информация о ходе и результатах технологического процесса переработки металлсодержащего сырья находится в материальном и тепловом балансах, из которых следует соотношение масс исходного сырья, вспомогательных материалов, полученных целевых и побочных продуктов (отходов). Тепловой баланс дает полное представление о затратах энергии на процесс и о потребном количестве энергоносителя (топлива, в частности, а также дутья).

Расчет материального баланса традиционными методами предполагает выбор обоснованной совокупности химических реакций, соответствующих данному технологическому процессу. Далее проводят расчеты по стехиометрическим соотношениям масс поступивших с сырьем компонентов, необходимого количества добавляемых вспомогательных материалов (флюсов), дутья, топлива. Определяют массы полученных продуктов.

Подобные расчеты основаны на использовании закона эквивалентов и закона сохранения вещества. Значительная часть вычислений при этом сводится к определению мольных масс участвующих веществ, что может быть выполнено автоматически с помощью программы по формулам веществ. Мольные соотношения в реакциях должны быть заданы расчетчиком.

Тепловой баланс процесса пакет рассчитывает как баланс энтальпий: по составу и массе сырья, вспомогательных материалов, топлива

и дутья определяется суммарная энтальпия компонентов приходной части материального баланса. Аналогично рассчитывается суммарная энтальпия полученных продуктов. Далее вычисляется разность суммарной энтальпии продуктов и суммарной энтальпии исходных веществ. Нулевая разность означает, что процесс находится в состоянии теплового баланса, принятые в расчете температуры исходных веществ и продуктов соответствуют тем, что будут достигнуты.

Отрицательная разность энтальпий означает наличие в системе избыточного тепла, очевидно, принятые температуры продуктов занижены, фактические их значения будут выше.

Положительная разность энтальпий свидетельствует о недостатке тепла, принятые в расчете температуры продуктов не могут быть достигнуты и будут ниже.

При вычислении энтальпии исходных веществ и продуктов пакет HSC Chemistry вычисляет скрытую энтальпию составляющих (Latent H), соответствующую понятию «физическое тепло». Эта величина пропорциональна массе вещества, его теплоемкости и разности температур между значением температуры вещества в поступающем потоке или полученного продукта и значением 25 °С. Кроме того, пакет определяет полное значение энтальпии (Total H) как сумму «химической» энтальпии образования вещества при выбранной температуре и скрытой энтальпии при той же температуре.

Выполняя расчет с помощью пакета HSC Chemistry, надо отдавать себе отчет в том, что выбор реакций, составляющих существо технологического процесса, так же как и в ручном расчете, выполняется расчетчиком. Этот выбор определяет результат расчета, таким образом, не следует преувеличивать возможности пакета, они сводятся к выполнению рутинных расчетов, в то время как принципиальный вопрос решает расчетчик.

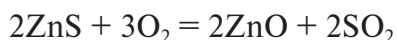
Рассмотрим использование модуля **Heat and Material Balances (Тепловые и материальные балансы)** на примере обжига цинкового концентрата.

Сульфидный цинковый концентрат представляет собой смесь сульфидных минералов, основным из которых чаще всего является сфалерит ZnS . Среди других сульфидов важное значение имеют пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , галенит PbS . В чистом сфалерите содержание цинка составляет около 67 %, в рядовых концентратах — 45–55 %. Для облегчения понимания последующего расчета максимально упростим

задачу. Пусть поступающий на обжиг концентрат является чистым сульфидом цинка (присутствующие примеси введем позже в расчет).

Технологическая задача обжига состоит в получении из исходного ZnS водо- и кислоторастворимых соединений цинка, поскольку продукт обжига в последующем подвергается выщелачиванию. В качестве растворителя на этой стадии используется отработанный цинковый электролит, содержащий свободную серную кислоту. Поэтому предпочтительным является получение ZnO , а не ZnSO_4 , это возможно при температуре обжига свыше 900°C .

В таком предельно упрощенном представлении процесса обжига основной реакцией является следующая:



Необходимый для окисления сфалерита кислород подают в составе дутья, которое может быть как атмосферным воздухом, так и обогащенным по содержанию кислорода до 23–27 %. Примем в качестве дутья атмосферный воздух, в котором соотношение азот/кислород по объему равно 79/21.

Надо иметь в виду, что поступающий на обжиг концентрат представляет собой поток твердого сыпучего материала, а дутье — поток газа.

Обожженный концентрат, в составе которого ZnO , также является твердым сыпучим материалом и выгружается из печи как самостоятельный поток. Отходящие газы образуют газообразный поток, в составе которого присутствуют SO_2 , N_2 (поступивший с воздухом) и некоторое количество O_2 . Наличие кислорода в отходящих газах обусловлено тем, что количество его в дутье больше стехиометрически необходимого по вышеприведенной реакции, поскольку количество дутья выбирают исходя из условий образования и поддержания кипящего слоя, в котором и реализован обжиг. Фактически количество подаваемого дутья превышает стехиометрически необходимое приблизительно в 1.3 раза.

Запустим модуль **Heat and Material Balances (Тепловые и материальные балансы)**, щелкнув левой кнопкой мыши на соответствующей кнопке главного меню пакета.

На экране монитора получаем панель расчета, в которой три пустых рабочих листа BAL, IN1, OUT1, их закладки видны в нижней части листов. На каждом листе широкий столбец слева предназначен

для написания формул веществ, следующий столбец указывает температуру, затем три столбца предназначены для ввода количества вещества (Amount) в киломолях, килограммах либо в кубических нанометрах (объем в кубических метрах, приведенный к значению давления в 1 атм при температуре 0 °C). Количество вещества может быть задано в любом из трех столбцов, при этом в двух других появится результат пересчета. В двух правых колонках программа рассчитывает и выводит величины скрытой (Latent H) и полной (Total H) энтальпии. В верхней части рабочих листов находится строка меню, содержащая команды Insert (Вставить), Delete (Удалить), Calculate (Вычислить), Units (Единицы) и другие.

Начнем формировать приходную часть баланса на листе IN1. Сформируем поток твердого сыпучего концентрата, для чего нажмем в строке меню в верхней части рабочего листа Insert (Вставить), затем в выпадающем меню — Stream (Поток). В появляющейся панели задаем (латинскими буквами) имя потока, например CONC — концентрат. Поток на рабочем листе обозначается бирюзовой строкой и именем CONC.

Традиционно материальный баланс рассчитывается на 100 кг перерабатываемого сырья. При расчете с использованием HSC целесообразно задать массу исходного материала в соответствии с основной реакцией, согласно которой в поступающем сырье количество ZnS равно 2 кмоль. В следующей строке вводим формулу ZnS в левый столбец и указываем количество ZnS в поступившем материале, равное 2 кмоль. Программа вычисляет и выводит в соответствующие ячейки листа массу 2 кмоль ZnS 194.880 кг и объем 0.048 м³. По умолчанию пакет присваивает температуру веществам 25 °C; если она иная, то необходимо изменить температуру соответствующего потока, при этом для всех его составляющих будет задана температура потока. Поскольку поступающий концентрат предварительно не подогревают, считаем, что температура 25 °C приемлема.

Концентрат всегда содержит влагу, масса которой обычно 8–12 %. Зададим содержание влаги в следующей свободной строке. В столбце веществ укажем формулу H₂O. Принимаем содержание влаги 10 % от сухого ZnS и, используя формулы и ссылки на содержимое ячеек, рассчитываем массу влаги в ячейке D3 по формуле $=D2*0.1$, где 0.1 — содержание влаги. В ячейке D2 определена масса ZnS в килограммах. В ячейке D3 масса влаги 19.488 кг и в ячейке C3 — 1.082 кмоль (последнее определено пакетом).

Формируем поток дутья аналогично. Создаем имя потока AIR, указываем в его составе кислород O₂ (g) и азот N₂ (g), используя последующие свободные строки. На основании реакции задаем количество кислорода в ячейке C5 столбца Amount, kmol по формуле $=3*1.3$ кмоль, где 3 — стехиометрически необходимое количество; 1.3 — коэффициент избытка. Результат 3.900 кмоль отображается в ячейке C5.

В ячейке C6 рассчитываем количество азота, используя объемное (мольное) соотношение азот/кислород в воздухе, по формуле $=C5*79/21$. Количество азота в ячейке C6 равно 14.671 кмоль. Приходная часть баланса рассчитана (рис. 50).

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\Zn1.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

C5 =3*VolC10

	INPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	CONC	25.000	3.082	214.368	0.069	0.00	-715.20
2	ZnS	25.000	2.000	194.880	0.048	0.00	-406.00
3	H2O	25.000	1.082	19.488	0.021	0.00	-309.20
4	AIR	25.000	18.571	535.792	423.301	0.00	0.00
5	O2(g)	25.000	3.900	124.795	88.886	0.00	0.00
6	N2(g)	25.000	14.671	410.997	334.415	0.00	0.00
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

BAL IN1 OUT1 Vol

Exit Stream < > BALANCE (1) kmol kg Nm³ MJ MJ

-1.000 0.000 1.410 636.26 0.00

Рис. 50. Приходная часть баланса обжига цинкового концентрата

В расходной части баланса создаем поток ROAST обожженного цинкового концентрата, в составе которого указываем только ZnO в количестве 2 кмоль, пакет определяет его массу — 162.759 кг.

Создаем поток отходящих газов, в составе которых учитываем SO₂(g), N₂(g), O₂(g) и пары воды от испарения влаги концентрата

H₂O(g). Наличие кислорода в отходящих газах обусловлено избыточным количеством кислорода сверх стехиометрии основной реакции.

Количество SO₂(g) задаем равным 2 кмоль, количество азота переносим с листа IN1 путем ссылки на содержимое ячейки. Для этого в ячейке C5 рабочего листа OUT1 пишем формулу =IN1!C6, в ячейке C5 видим результат 14.671 кмоль, такое же количество на листе IN1 в ячейке C5.

Аналогично переносим с листа IN1 в ячейку C7 листа OUT1 количество воды, учитывая, что влага концентрата при обжиге испарится и перейдет в отходящие газы.

Количество свободного кислорода в отходящих газах в ячейке C6 определим по формуле =IN1!C5-3, где IN1!C5 — количество кислорода в приходной части баланса; 3 — стехиометрически необходимое по реакции обжига. В результате 0.9 кмоль кислорода переходит в отходящие газы.

Температуры потоков обожженного концентрата и отходящих газов зададим равными 900 °C, что характерно для обжига в печи КС. Расходная часть баланса приведена на рис. 51.

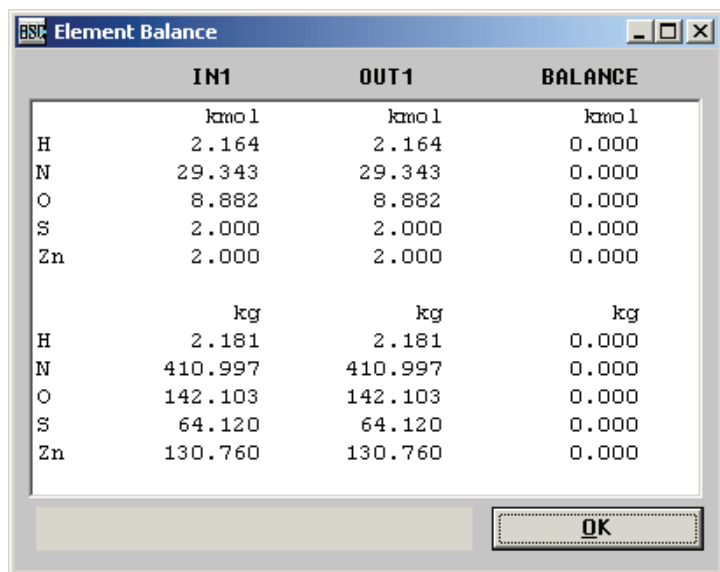
	OUTPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	ROAST	900.000	2.000	162.759	0.029	85.90	-615.10
2	ZnO	900.000	2.000	162.759	0.029	85.90	-615.10
3	GAS	900.000	18.653	587.401	424.751	550.37	-304.86
4	SO ₂ (g)	900.000	2.000	128.118	45.577	89.19	-504.44
5	N ₂ (g)	900.000	14.671	410.997	334.415	399.12	399.12
6	O ₂ (g)	900.000	0.900	28.799	20.512	25.93	25.93
7	H ₂ O(g)	900.000	1.082	19.488	24.246	36.13	-225.47
8	Heat Losses						204.76
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

	kmol	kg	Nm³	MJ	MJ
BALANCE (1)	-1.000	0.000	1.410	636.26	0.00

Рис. 51. Расходная часть баланса обжига цинкового концентрата

Для проверки правильности расчета материального баланса служит контрольная строка в нижней части рабочих листов. Также проверка может быть выполнена при помощи листа BAL.

Если материальный баланс рассчитан верно, масса в ячейке kg, выделенной в контрольной строке BALANCE желтым цветом, равна нулю, это означает, что суммарная масса компонентов приходной части равна суммарной массе компонентов в расходной части. Если это не так, то в расчетах имеется ошибка, которую требуется найти и устранить. Для этого выбираем в меню команду **Calculate (Вычислить)**, а в выпадающем меню — **Element Balance**. Пакет выводит на экран панель проверки баланса (рис. 52).



	IN1	OUT1	BALANCE
	kmol	kmol	kmol
H	2.164	2.164	0.000
N	29.343	29.343	0.000
O	8.882	8.882	0.000
S	2.000	2.000	0.000
Zn	2.000	2.000	0.000
	kg	kg	kg
H	2.181	2.181	0.000
N	410.997	410.997	0.000
O	142.103	142.103	0.000
S	64.120	64.120	0.000
Zn	130.760	130.760	0.000

Рис. 52. Панель проверки баланса

На этой панели приводится перечень элементов, входящих в состав соединений в приходной и расходной частях баланса, их количество в киломолях и килограммах, а в столбце Balance — разность. Если имеется ошибка, в нижней части панели красным цветом пакет пишет предупреждение типа «Element Balance Error =... %» («Ошибка по количеству элемента ...=... %»). В таком случае в таблице на панели видно различие по массам в приходной и расходной частях. Для устранения ошибки следует еще раз внимательно проверить, правильно ли заданы массы всех участвующих веществ в приходной и расходной частях

баланса. В нашем случае материальный баланс ошибок не содержит, корректировка масс не требуется.

Перейдем к расчету теплового баланса задачи. Пакет HSC Chemistry рассчитывает для каждого вещества в технологических потоках приходной и расходной частей баланса величины скрытой (Latent H) и полной (Total H) энтальпии.

Для расчета скрытой энтальпии (физического тепла) предварительно для указанной температуры пакет вычисляет теплоемкость каждого вещества, умножает ее на массу вещества и разность температур ($t - 25$), где t — температура вещества в потоке, °C. В пределах потока скрытая энтальпия веществ суммируется, сумма приведена в строке потока. По каждому веществу рассчитываются также величины энтальпии при заданной температуре вещества в потоке. Эти величины также суммируются в пределах потока.

Далее определяется разность между суммарной энтальпией продуктов во всех потоках расходной части баланса и суммарной энтальпией поступивших веществ в приходной части баланса. Эта величина приводится в желтой ячейке контрольной строки Balances на каждом рабочем листе.

Пакет по умолчанию рассчитывает энтальпию в мегакалориях. С помощью команды меню **Units (Единицы)** можно установить единицы измерений в мегаджоулях либо киловатт-часах (последнее актуально при расчетах тепловых балансов электрических печей либо другого оборудования, которое обогревает за счет электроэнергии). В нашем случае физическое тепло подаваемых веществ в потоке CONC равно нулю, поскольку температура потоков в приходной части равна 25 °C. Энтальпия образования ZnS и H₂O равна соответственно –406.00 и –309.20 МДж, в сумме –715.20 МДж.

Для подаваемого дутья AIR физическое тепло и энтальпия образования равны нулю, поскольку кислород и азот в составе воздуха являются простыми веществами.

В расходной части физическое тепло потоков значительно, поскольку их температура велика. Так, ZnO в составе обожженного концентрата уносит 85.90 МДж, а газы — 550.37 МДж.

Разность значений величин полной энтальпии продуктов и исходных веществ равна –204.76 МДж, что говорит о большом избытке тепла. Наличие избытка тепла должно привести к росту температуры продуктов. Для расчета температуры продуктов, соответствующих со-

стоянию теплового баланса, воспользуемся командой меню **Calculate (Вычислить)**, в выпадающем меню — **Temperature Balance (Балансовая температура)**. В появляющейся на экране панели пакет информирует, что тепловой баланс будет достигнут, если температура полученных продуктов возрастет до 1154.6 °С. Но на практике столь высокие температуры обжига не достигаются, и температура продуктов поддерживается на уровне 900 °С. Причина этого несоответствия очевидна: это потери во внешнюю среду через стенки печи и тепло, отводимое с помощью водоохлаждаемых элементов, размещенных в рабочей зоне. Такие потери рассчитываются специально предназначенным для этих задач модулем Heat Losses (Тепловые потери). Расчеты с помощью данного модуля описаны ниже, в подглаве 3.3.

Таким образом, если потери во внешнюю среду равны 204.76 МДж, установился тепловой баланс при температуре полученных продуктов 900 °С.

Естественно, что при изменении определенных условий (содержание кислорода в дутье, коэффициент избытка дутья, влажность концентрата) и неизменной величине тепловых потерь состояние теплового баланса нарушается, что требует для поддержания постоянной температуры продуктов изменения значения количества тепла, отводимого с помощью водоохлаждаемых элементов.

Для оценки влияния перечисленных факторов на тепловой и материальный балансы создадим дополнительный расчетный лист. На этом листе будем также наблюдать результаты изменений, в частности состав отходящих газов. Выбираем в меню команд **Insert (Вставить)**, в выпадающем меню **Sheet (Лист)**, при этом появляется пустой рабочий лист, озаглавленный Sheet4. Дважды щелкнув на закладке этого листа, переименуем его в Vol от слова «volume» («объем»), поскольку на нем будем наблюдать изменения объемного состава отходящих газов (рис. 53).

Создадим таблицу для расчета объемного состава отходящих газов. Для этого перейдем на лист OUT1, в меню команд выберем **Edit (Редактирование)**, в выпадающем меню отменим режим **Copy Mode On (Режим копирования рабочих строк включен)**. При этом появится возможность выделить и скопировать ячейки с формулами веществ в составе отходящих газов. Выделив формулы, нажимаем правую кнопку мыши и выполняем команду **Copy (Копировать)**. Далее переходим на лист Vol и вставляем выделенные формулы, нажав пра-

вую кнопку мыши и выполнив команду **Paste (Вставить)**. В ячейках A3:A6 появляются формулы. Перенесем значения объемов составляющих отходящих газов из ячеек E4:E7 листа OUT1 в ячейки B3:B6 листа Vol. Для этого в ячейке B3 листа Vol пишем формулу =OUT1!E4, результат 45.58 отображается в выбранной ячейке B3. Это объем SO₂ в кубических нанометрах. Остальные формулы в ячейках B4:B6 получаем копированием из B3. В ячейке B7 вычислим суммарный объем отходящих газов по формуле =sum (B3:B6). В ячейку B2 запишем заголовков Volume, m3. В C2 пишем заголовок Volume %. В ячейках C3:C6 вычислим объемные проценты газов. Для этого в ячейку C2 вводим формулу =B2/\$B\$7*100, зафиксировав адрес ячейки B7, в которой содержится суммарный объем отходящих газов.

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2		Volume, m3	Vol%					
3	SO2(g)	45.58	10.73					
4	N2(g)	334.42	78.73					
5	O2(g)	20.51	4.83					
6	H2O(g)	24.25	5.71					
7		424.75	100.00					
8								
9								
10	Coefficient		1.30					
11	O2 in AIR, %		21.00					
12	Humidity, %		10.00					
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								

Bottom status bar: BALANCE (1) kmol: -1.000 kg: 0.000 Nm³: 1.410 MJ: 636.26 MJ: 0.00

Рис. 53. Лист управления и наблюдения за процессом

Копируем формулу из C3 в ячейки C4:C6. Копируем формулу из B7 в C7. Для удобства чтения установим формат данных в ячейках с двумя цифрами после десятичной точки. Для этого выделим блок ячеек

(с запасом) A1:H20, буксируя по нему указатель мыши, затем выберем команду меню **Format (Формат)**, в выпадающем меню **Number (Число)** в появляющемся шаблоне выбираем 0.00. Все числа отображаются с двумя знаками после десятичной точки.

Для управления процессом будем изменять количество, состав подаваемого дутья (содержание кислорода в дутье) и влажность исходного концентрата. Эти величины содержатся в ячейках C10:C12 листа управления, и их следует перенести на лист IN1 в соответствующие ячейки.

Количество дутья в ячейке C5 на листе IN1 определим по формуле $=3*Vol! C10$, где 3 — стехиометрически необходимое количество кислорода, а в ячейке C10 листа Vol содержится значение коэффициента избытка дутья.

Количество азота рассчитываем в ячейке C6 листа IN1 по формуле $=C5*(100-Vol! C11)/Vol! C11$, используя количество кислорода, заданное в ячейке C5, и содержание кислорода в дутье из ячейки C11 листа Vol.

Массу влаги в концентрате в ячейке D3 листа IN1 получим, умножив массу концентрата в ячейке D2 на влажность (содержимое ячейки C12 листа Vol) и разделив на 100, по формуле $=D2*Vol! C12/100$.

После всех введенных изменений проверим правильность расчета материального баланса — в контрольной ячейке строки BALANCE должно быть 0.000 кг.

Теперь имеем возможность использовать лист Vol для управления процессом и наблюдения результатов. Оценим влияние влажности концентрата на тепловой баланс обжига. Для этого проведем несколько расчетов, изменяя влажность от 8 до 12 %, например с шагом в 1 %. Понятно, что изменение влажности приведет к изменению количества тепла, необходимого для испарения влаги. При постоянном значении тепловых потерь это обусловит либо недостаток тепла, либо его избыток: при влажности 8 % избыток тепла равен 16.75 МДж. Выполнив команды **Calculate (Вычислить)**, **Temperature Balance (Балансовая температура)**, увидим, что тепловой баланс достигается при температуре 921 °С. Увеличив влажность до 12 %, видим дефицит тепла в 16.75 МДж, что соответствует снижению температуры продуктов до 879 °С.

Изменяя содержание кислорода в дутье, наблюдаем рост избыточного тепла и оцениваем увеличение температуры продуктов. При со-

держании кислорода в дутье 23 % избыток тепла составляет 43.93 МДж, что вызовет рост температуры продуктов до 959 °С, при 25 % соответственно будем иметь 80.83 и 1015 °С. Дальнейшее увеличение содержания кислорода в дутье невозможно без увеличения количества отводимого тепла.

Изменяя количество подаваемого дутья (значение коэффициента избытка), убедимся, что уменьшение количества дутья сопровождается избытком, а увеличение — недостатком тепла.

Наблюдаемые эффекты обусловлены изменением количества азота, подаваемого вместе с кислородом в составе дутья. Увеличение количества азота приводит к дефициту тепла, его уменьшение — к избытку тепла.

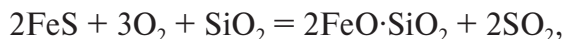
Изменение содержания кислорода в дутье влияет также на объемный состав отходящих газов: расчетное содержание SO_2 при подаче воздушного дутья будет 10.73 %, а при использовании обогащенного до 23 % дутья — 11.75 %. Увеличение содержания SO_2 объясняется сокращением объема отходящих газов в связи с уменьшением объема азота.

Созданный расчет материального и теплового балансов позволяет эффективно использовать его для оценки степени и направления влияния отдельных изменяемых технологических факторов на результат — составы и количества образующихся продуктов, их температуры, наличие недостатка или избытка тепла.

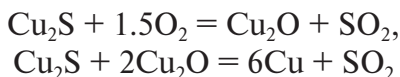
Приведем еще один пример расчета материального и теплового балансов применительно к переработке медного штейна в конвертере с получением черновой меди.

Сырьем в данном случае является медный штейн, основные компоненты которого Cu_2S и FeS . Технологически задача состоит в удалении железа и серы с получением металлической (черновой) меди.

Процесс проводят в два периода, в первом удаляют в шлак железо согласно реакции



во втором получают черновую медь по реакциям



В первом периоде подают дутье и флюс, продуктом является белый матт — практически чистый сульфид Cu_2S , содержащий некоторое количество примесей. Выполняя расчет первого периода, следует иметь в виду, что в приходной части баланса первого периода необходимо сформировать технологические потоки жидкого штейна (Matt), дутья (Air), флюса (Flux) и холодных материалов (Cold Materials). В расходной части первого периода будут технологические потоки белого матта (White Matt), шлака (Slag), отходящих газов первого периода (Gas).

Пусть в переработку поступает медный штейн, в котором мольное соотношение Cu_2S и FeS равно 1:1, что соответствует составу, мас. %: Cu 51.44, Fe 22.6, S 25.95. Такие штейны получаются при плавке медных концентратов в печи Ванюкова. Расчет материального и теплового балансов приведен на рис. 54–57.

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\Conv12.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

A1 Matt

	INPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm ³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Matt	1150.000	2.000	247.059	0.047	137.83	6.66
2	Cu ₂ S	1150.000	1.000	159.152	0.028	113.35	33.85
3	FeS	1150.000	1.000	87.907	0.019	74.48	-27.20
4	Air	25.000	9.286	267.896	211.651	0.00	0.00
5	O ₂ (g)	25.000	1.950	62.398	44.443	0.00	0.00
6	N ₂ (g)	25.000	7.336	205.498	167.208	0.00	0.00
7	Flux	25.000	0.500	30.042	0.012	0.00	-455.43
8	SiO ₂	25.000	0.500	30.042	0.012	0.00	-455.43
9	Cold Materials						
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							
20							

BAL IN1 OUT1 IN2 OUT2

Exit Stream < > BALANCE (1) kmol kg Nm³ MJ MJ

-1.525 0.000 -11.975 379.94 -70.36

Рис. 54. Первый период конвертирования. Приходная часть баланса

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\Conv12.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

A9 Cu2S

	OUTPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Slag	1180.000	0.550	109.043	0.025	109.67	-590.06
2	Cu2O(l)	1180.000	0.050	7.155	0.001	5.77	-0.74
3	*2FeO*SiO2(l)	1180.000	0.500	101.889	0.024	103.90	-589.31
4	Gas	1180.000	8.761	284.760	199.682	348.04	36.38
5	SO2(g)	1180.000	1.050	67.262	23.928	63.67	-247.98
6	N2(g)	1180.000	7.336	205.498	167.208	269.78	269.78
7	O2(g)	1180.000	0.375	12.000	8.547	14.59	14.59
8	White Matt	1180.000	0.950	151.194	0.027	110.07	34.55
9	Cu2S	1180.000	0.950	151.194	0.027	110.07	34.55
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

BAL IN1 OUT1 IN2 OUT2

Exit Stream < > BALANCE (1) kmol kg Nm³ MJ MJ

-1.525 0.000 -11.975 379.94 -70.36

Рис. 55. Первый период конвертирования. Расходная часть баланса

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\Conv12.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

A5 N2(g)

	INPUT SPECIES (2) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	White Matt	1180.000	0.950	151.194	0.027	110.07	34.55
2	Cu2S	1180.000	0.950	151.194	0.027	110.07	34.55
3	Air	25.000	5.881	169.667	134.045	0.00	0.00
4	O2(g)	25.000	1.235	39.519	28.147	0.00	0.00
5	N2(g)	25.000	4.646	130.149	105.898	0.00	0.00
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

BAL IN1 OUT1 IN2 OUT2

Exit Stream < > BALANCE (2) kmol kg Nm³ MJ MJ

0.950 0.000 -0.016 196.84 0.00

Рис. 56. Второй период конвертирования. Приходная часть баланса

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\Conv12.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

A7

	OUTPUT SPECIES (2) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Blister Copper	1150.000	1.900	120.737	0.013	85.42	85.42
2	Cu	1150.000	1.900	120.737	0.013	85.42	85.42
3	Gas	1100.000	5.881	200.124	134.043	221.49	-60.49
4	SO ₂ (g)	1100.000	0.950	60.856	21.649	53.22	-228.76
5	O ₂ (g)	1100.000	0.285	9.120	6.495	10.26	10.26
6	N ₂ (g)	1100.000	4.646	130.149	105.898	158.01	158.01
7							9.61
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

BAL IN1 OUT1 IN2 OUT2

Exit Stream < > BALANCE (2) kmol kg Nm³ MJ MJ

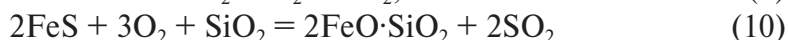
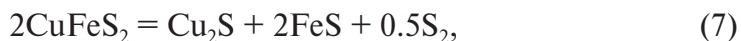
0.950 0.000 -0.016 196.84 0.00

Рис. 57. Второй период конвертирования. Расходная часть баланса

Рассмотрим в качестве следующего примера расчет материального и теплового балансов плавки Ванюкова.

В качестве сырья поступает медный концентрат, основными составляющими которого являются халькопирит CuFeS_2 и пирит FeS_2 . При соотношении халькопирита и пирита 1:1 содержание в концентрате составит, мас. %: Cu 17.31, Fe 38.49, S 44.19, что типично для плавки Ванюкова.

Сущность плавки отражают следующие основные реакции:



Реакции диссоциации высших сульфидов (7) и (8) приводят к образованию низших сульфидов Cu_2S и FeS , которые образуют сульфид-

ный расплав — штейн. Пары элементарной серы сгорают в окислительной атмосфере печи, образуя SO_2 в соответствии с реакцией (9). Часть образующегося сульфида железа окисляется по реакции (10), окислителем служит кислород подаваемого дутья. Реакция (10) приводит к образованию основного компонента шлака $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ и удалению серы в газы в виде диоксида SO_2 . В расчете используются мольные соотношения, соответствующие реакциям (7)–(10).

Традиционно расчет материального баланса проводят для переработки 100 кг сырья. Запустим модуль **Heat and Material Balances** и начнем формировать приходную часть баланса. Создадим поток концентрата, обозначив его именем Conc. В его составе укажем CuFeS_2 и FeS_2 , масса каждого из этих компонентов равна 50 кг (рис. 58).

	INPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Conc	25.000	0.689	100.000	0.022	0.00	-122.85
2	CuFeS_2	25.000	0.272	50.000	0.012	0.00	-51.87
3	FeS_2	25.000	0.417	50.000	0.010	0.00	-70.98
4	Oxygen Air Mix	25.000	2.800	84.017	63.819	0.00	0.00
5	$\text{O}_2(\text{g})$	25.000	1.400	44.798	31.908	0.00	0.00
6	$\text{N}_2(\text{g})$	25.000	1.400	39.219	31.911	0.00	0.00
7	Flux	25.000	0.259	15.562	0.006	0.00	-235.91
8	SiO_2	25.000	0.259	15.562	0.006	0.00	-235.91
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

Summary values at the bottom of the window:

	kmol	kg	Nm³	MJ	MJ
BALANCE (1)	-0.641	0.000	-5.914	198.57	0.00

Рис. 58. Приходная часть баланса плавки Ванюкова

Пакет пересчитывает массу в количество киломолей; для халькопирита оно равно 0.272, а для пирита — 0.417.

Далее создаем поток кислородовоздушной смеси (дутья) Oxygen Air Mix, в составе которого указываем кислород и азот. Плавка Ванюкова

позволяет получать штейны заданного состава (по содержанию меди), изменяя количество подаваемого дутья. При этом изменяется количество сульфида железа, окисляющегося по реакции (10). При достаточном количестве дутья весь образующийся по реакциям (7) и (8) сульфид железа FeS окислится и перейдет в шлак, полученный сульфидный расплав будет содержать только Cu_2S (белый матт). Обычно кислородовоздушная смесь содержит около 50 % кислорода.

По ряду причин плавку Ванюкова ведут таким образом, чтобы полученные штейны содержали 45–55 % меди. Зададим количество кислорода и азота в смеси по 1.4 кмоль, что достаточно для переработки 100 кг концентрата принятого состава.

Для образования шлака необходимо добавить флюс, создаем соответствующий поток Flux. Количество кремнезема SiO_2 зависит от количества окисляющегося FeS по реакции (10), его установим в соответствии с мольными соотношениями этой реакции.

Формируем расходную часть баланса (рис. 59).

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\VanukovSmelt.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

A1		Matt					
	OUTPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Matt	1180.000	0.301	33.651	0.007	28.13	0.43
2	Cu_2S	1180.000	0.129	20.597	0.004	14.99	4.71
3	FeS	1180.000	0.171	15.054	0.003	13.13	-4.28
4	Slag	1180.000	0.266	53.862	0.012	54.68	-328.94
5	Cu_2S	1180.000	0.007	1.084	0.000	0.79	0.25
6	$*2\text{FeO}*\text{SiO}_2$	1180.000	0.259	52.777	0.012	53.89	-329.19
7	Gas	1150.000	2.541	110.066	57.913	115.76	-202.12
8	$\text{O}_2(\text{g})$	1150.000	0.070	2.240	1.595	2.65	2.65
9	$\text{N}_2(\text{g})$	1150.000	1.400	39.219	31.911	50.03	50.03
10	$\text{SO}_2(\text{g})$	1150.000	1.071	68.607	24.407	63.09	-254.80
11	Heat Losses						171.89
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							
19							

BAL IN1 OUT1 Control

Exit Stream < > BALANCE (1) kmol kg Nm³ MJ MJ

-0.641 0.000 -5.914 198.57 0.00

Рис. 59. Расходная часть баланса плавки Ванюкова

В потоке штейна Matt укажем Cu_2S и FeS . Считая, что извлечение при плавке равно 95 %, полагаем, что 0.95 от образовавшегося по реакции (7) Cu_2S перейдет в штейн, оставшееся количество — в шлак в виде механических потерь. Согласно реакции (7) диссоциирует 0.272 кмоль CuFeS_2 , при этом образуется $0.272/2 = 0.136$ кмоль Cu_2S , из которых $0.95 \cdot 0.136 = 0.129$ кмоль перейдет в штейн, 0.007 кмоль — в шлак. Соответствующие вычисления проводим с использованием ссылок на содержимое ячеек рабочего листа IN1 приходной части баланса, формулы для вычислений пишем в ячейки C2 и C5 рабочего листа OUT1.

Определение количества FeS проводим с учетом количества образующегося FeS по реакциям (7) и (8) за вычетом количества FeS , окисляющегося по реакции (10). Последнее зависит от количества кислорода, участвующего в реакции (10), и равно количеству поступающего кислорода в составе дутья (1.4 кмоль) за минусом того, что использовано в реакции (9) для окисления паров серы. Количество FeS в штейне равно 0.171 кмоль.

В соответствии со стехиометрическими соотношениями реакции (10) определяем массу образующегося фаялита $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ и формируем поток шлака Slag, в составе которого учитываем Cu_2S и $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Далее создаем поток отходящих газов Gas, содержащих некоторое количество кислорода, не участвовавшее в реакциях (9) и (10), азота и диоксида серы — продуктов реакций (9) и (10).

Проверяем корректность материального баланса в контрольной ячейке. Если ее содержимое не равно нулю, находим и устраняем ошибки, используя команды меню **Calculate, Element Balans**.

Задаем температуры продуктов, °C: шлака 1180, штейна 1180, отходящих газов 1150, что соответствует практическим значениям.

Тепловой баланс достигается при значении тепловых потерь 171.89 МДж.

Целесообразно создать лист **Control** управления и наблюдения за результатами процесса (рис. 60). Красным цветом выделены параметры, которые можно изменять в некоторых пределах. На этом листе также определяется количество технологического кислорода и воздуха, необходимое для получения кислородовоздушной смеси заданного состава. Исходя из заданной производительности в тоннах в час рассчитано количество подаваемого воздуха и технологического кислорода. В правом верхнем углу листа рассчитан состав отходящих газов.

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\VanukovSmelt.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

G12

	A	B	C	D	E	F	G	H
1								
2	Charge		65 t/h					
3	Air		24791 Nm ³ /h			Process Gas		
4	Oxygen		15977 Nm ³ /h				Nm ³	vol %
5						O ₂ (g)	1.60	2.75
6	O ₂ content			%		N ₂ (g)	31.91	55.10
7						SO ₂ (g)	24.41	42.14
8	Per 100 kg						57.91	100.00
9			kmol	Nm ³				
10	O ₂		1.4	31.36				
11								
12								
13	O ₂ content in OAM			50.00 %				
14								
15			O ₂	N ₂	Nm ³			
16	Air		8.01	30.13	38.14			
17	Oxygen		23.35	1.23	24.58			
18			31.36	31.36	62.72			
19								
20								

← BAL IN1 OUT1 Control →

Exit Stream < > BALANCE (1) kmol kg Nm² MJ MJ

-0.641 0.000 -5.914 198.57 0.00

Рис. 60. Лист управления и контроля плавки Ванюкова

3.3. Модуль Heat Loss (Тепловые потери)

Для расчета тепловых потерь в составе пакета HSC Chemistry начиная с версии 5.0 введен модуль Heat Loss, с помощью которого легко определить потери во внешнюю среду из рабочего пространства технологического аппарата.

Потери могут быть обусловлены излучением, конвекцией и теплопроводностью. Соответствующие расчетные формулы имеются в составе программ пакета, а необходимые теплофизические характеристики (коэффициенты теплопроводности материалов, степень черноты поверхности, коэффициенты конвективной теплоотдачи) заимствуются из баз данных, автоматически подключаемых к расчетному модулю в процессе расчета.

Расчет может быть проведен для плоской бесконечной стенки (Wall) или для технологического аппарата, имеющего форму параллелепипеда, цилиндра или сферы заданных размеров. В первом случае определяется величина теплового потока потерь в киловаттах на квадратный метр стенки. Определив суммарную поверхность теплообмена и умножив на нее величину теплового потока, рассчитывают потери тепла с поверхности технологического аппарата в единицу времени в киловаттах (кДж/с). Во втором случае программа сама рассчитывает суммарную поверхность теплообмена агрегата с окружающей средой по заданным внутренним размерам рабочего пространства и с учетом числа и толщины слоев огнеупорных, теплоизолирующих и конструкционных материалов.

Рассмотрим пример расчета потерь тепла через бесконечную плоскую стенку, состоящую из слоя огнеупорного материала (кирпич), теплоизоляции (волокнистые неформованные материалы) и стального кожуха печи.

Расчеты выполняются по известным формулам для определения потерь тепла при стационарной теплопередаче в плоской многослойной стенке

$$q = \frac{t_{\text{внутр}} - t_{\text{внеш}}}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}},$$

где q — тепловой поток через стенку, Вт/(м² · К); $t_{\text{внутр}}$, $t_{\text{внеш}}$ — температура внутреннего пространства и внешней среды, К; $\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}$ — сумма тепловых сопротивлений слоев; δ_i — толщина i -го слоя, м; λ_i — коэффициент теплопроводности i -го слоя, Вт/(м · К).

Температуру по границам слоев вычисляют по формуле

$$t_{i+1} = t_i - q \frac{\delta_i}{\lambda_i},$$

где t_{i+1} , t_i — температура на левой и правой границе слоя.

Такая конструкция типична для многих агрегатов: печей кипящего слоя, конвертеров, плавильных, нагревательных печей различного назначения.

После запуска модуля Heat Loss из главного меню пакета получим пустой расчетный лист (рис. 61).

Рис. 61. Расчетный лист для определения тепловых потерь

Примем к сведению, что теплопередача от расплава внутри печи к окружающей среде осуществляется последовательно на участках:

- конвекцией от расплава к стенке огнеупорного материала;
- теплопроводностью в слое огнеупорного материала;
- теплопроводностью в слое теплоизоляционного материала;
- теплопроводностью в слое металла кожуха;
- конвекцией и излучением от поверхности агрегата к окружающему его воздуху.

Наличие пяти участков теплопередачи требует создать в исходном файле описания задачи пять колонок, первая из которых соответству-

ет конвективному участку, на котором тепло от расплава передается к поверхности огнеупорного материала. Создадим первую колонку, для чего в меню команд в верхней части листа выбираем команду **Insert (Вставить)**, а в выпадающем меню — **Surface Column (Колонка для поверхности)**. Далее аналогично создаем три колонки для расчета передачи тепла теплопроводностью (трижды выполняем команду **Insert, Layer Column**) и колонку для расчета теплоотдачи с наружной поверхности. В итоге имеем пять расчетных колонок, первая и последняя имеют тип Surface, три средних — Layer. В каждой колонке в строке Material указываем соответствующий материал. Например, расплавленная медь контактирует с огнеупорной стенкой конвертера — Copper. Материал стенки — диас. Контакт наружной поверхности с воздухом — Air. Для расчета потерь тепла излучением требуется указать материал поверхности — Surface Material. Далее в строке Thickness (Толщина) задаем толщину каждого слоя материала, например: огнеупора 0.46 м (толщина футеровки в два кирпича), теплоизоляции (волоконистая либо полужесткая плита из волокнистого материала) 0.05 м, кожуха 0.03 м. Эти размеры соответствуют конструкции аппарата.

В строке Conduction k (mean) указываем значения коэффициентов теплопроводности материалов при средней температуре слоя (выделены красным цветом). Для огнеупорного материала характерное значение коэффициента теплопроводности может быть принято равным 1.5, теплоизоляции — 0.15 и стального кожуха — 45 Вт/(м·°С).

Задаем температуру расплава 1200 °С в печи в строке Left (inner) T (Левая, внутренняя температура) в колонке Surface, а также температуру окружающего воздуха 20 °С (Right (outer) T (Правая, окружающая температура). Промежуточные температуры нам неизвестны, они будут далее определены по расчету.

Исходные данные готовы, для выполнения расчета теплового потока нажимаем кнопку Heat Flow, получаем значения промежуточных температур в колонках и в окне TOTAL HEAT FLOW — значение теплового потока 1.585 кВт (рис. 62).

В строках Left (inner) T и Right (outer) T появятся значения температур на границах участка теплообмена. На конвективном участке температура расплава 1200 °С, а на поверхности контактирующего с ним огнеупора 1172 °С. В слое огнеупора она понижается до 651 °С, в слое теплоизоляции падает до 122 °С. Стальной кожух, обладая высоким

коэффициентом теплопроводности, практически не является препятствием для теплового потока, и температура на наружной поверхности равна 121 °С. На конвективно- радиационном участке от кожу- ха к окружающему воздуху она понижается до значения температуры среды 20 °С. Тепловые сопротивления слоев и участков теплообмена рассчитаны и приведены в следующей строке Thermal Resinsance (Тепловые сопротивления).

The screenshot shows the 'Heat Transfer Calculations' software window. The title bar indicates the file path: C:\HSC5\HeatLoss\example1.HTR. The interface includes a menu bar (File, Edit, View, Insert, Delete, Format, Calculate, Target, Diagram, Help) and a toolbar. Below the menu bar, there are input fields for 'G10' and a numerical value '20.0471428564351'. The main area contains a table with columns for Properties, Units, and five numbered sections (1 to 5). The table lists various thermal properties and their values for different materials and conditions. At the bottom, there are buttons for 'Get Data for Column:', 'TOTAL HEAT FLOW:', 'Calculate:', and 'Draw Diagram'.

Properties	Units	1	2	3	4	5
Column Type:		Surface	Layer	Layer	Layer	Surface
Material:		Copper	Dinas	Izol	Steel	Air
Surface Material:						Steel (n)
Thickness x	m		0.460	0.050	0.030	
Surface Area A	m ²	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Conduction k (mean)	W/(mK)		1.400	0.150	45.000	
Surface Convection hc	W/(m ² K)	56.000				8.000
Surface Radiation hr	W/(m ² K)	0.000				7.633
Left (inner) T	°C	1200	1172	651	122	121
Right (outer) T	°C	1172	651	122	121	20
Thermal Resistance	°C/kW	17.857	328.571	333.333	0.667	63.967
Heat Flux	kW/m ²	1.585	1.585	1.585	1.585	1.585
Calculation Grid			10	10	10	
Distance	m	0.000	0.460	0.510	0.540	0.540

Below the table, there are several sections: 'Get Data for Column:' with buttons for Conduction, Convection, Radiation (surface), Radiation (gas), and Radiation (particles); 'TOTAL HEAT FLOW:' with a value of 1.585 kW; 'Shape and Dimensions:' with radio buttons for Wall, Cube, Cylinder, and Sphere, and input fields for Width (1.0 m) and Length (1.0 m); 'Calculate:' with buttons for Temperature profile, Heat flow, and HOT => COLD; and 'Draw Diagram'.

Рис. 62. Расчет теплового потока и температур в плоской стенке

Распределение температуры в стенке может быть представлено графически в виде профиля температур, для его построения следует щелкнуть кнопку Temperature profile (Профиль температур), а затем — Draw Diagram (Построение графика). Профиль температур показан на рис. 63. По горизонтальной оси Distance отображается толщина слоев материалов в миллиметрах, в верхней части приведены названия материалов.

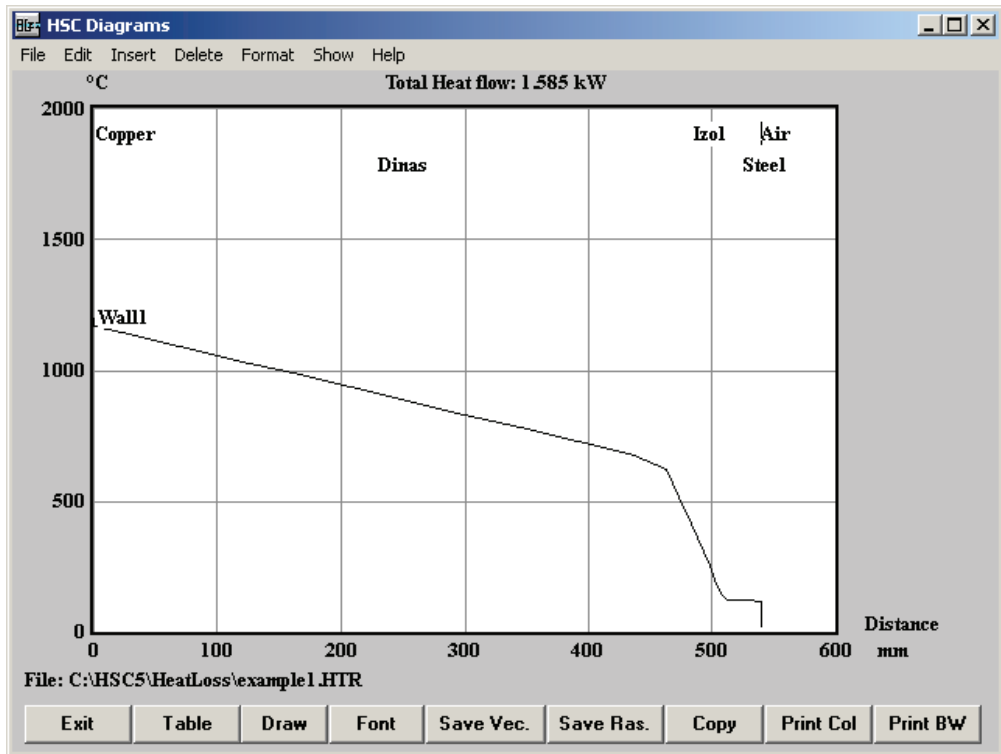


Рис. 63. Профиль температур в многослойной стенке

В том случае, если температура на границе слоя окажется в результате расчета выше предельно допустимой для данного материала, пакет выводит на экран предупреждение о необходимости замены материала.

В следующем примере рассмотрен расчет тепловых потерь с поверхности печи для обжига сульфидного цинкового концентрата в кипящем слое. Печь представляет собой вертикальный цилиндр внутренним диаметром 6.9 м и высотой рабочего пространства 12 м, сверху перекрытый сводом, и имеет внизу воздухораспределительную подину.

Выберем форму аппарата, установив переключатель Shape and Dimention (Форма и размер) против Cylinder (Цилиндр), и укажем размеры в позициях Height и Diameter (Высота и диаметр).

Расчет следует провести для цилиндрической многослойной стенки (Wall), свода (Roof) и подины (Bottom).

Температура кипящего слоя и потока газов в рабочем пространстве равна 900 °С, окружающей среды 20 °С. Футеровка печи трехслойная: 0.39 м огнеупорного кирпича (шамот марки DURITAL E75 фирмы

RH1), 0.05 м теплоизоляции (муллитокремнеземистый волокнистый материал L26), кожух из углеродистой стали (Carbon steel) 0.04 м.

Теплопередача от обжиговых газов к стенке осуществляется вынужденной конвекцией (скорость потока газов около 18 м/с), далее в трех слоях теплопроводностью и на завершающем участке от кожуха к окружающей среде (воздуху) — естественной конвекцией и излучением.

На этапе выбора материалов слоев воспользуемся базой данных пакета по теплофизическим свойствам материалов. Например, для выбора огнеупорного материала установим курсор в позицию Material второй колонки (рис. 64). Поскольку это соответствует участку теплопередачи теплопроводностью, активной является кнопка Conduction (Теплопроводность), внизу слева. Щелкнув эту кнопку, открываем окно базы данных по материалам, слева от расчетного листа (рис. 65).

Properties	Units	1	2	3	4	5
Column Type:		Surface	Layer	Layer	Layer	Surface
Material:		Molten metal	DURITAL E 75	L 26	Carbon steel	Air (gas) Steel (n)
Surface Material:						
Thickness x	m		0.390	0.050	0.040	
Surface Area A	m ²	260.124	260.124	308.349	314.808	320.020
Conduction k (mean)	W/(mK)		1.612	0.260	46.000	
Surface Convection hc	W/(m ² K)	100.000				3.390
Surface Radiation hr	W/(m ² K)	0.000				8.518
Left (inner) T	°C	900	882	462	146	145
Right (outer) T	°C		462	146	145	20
Thermal Resistance	°C/kW	0.038	0.881	0.662	0.003	0.262
Heat Flux	kW/m ²	1.832	1.832	1.545	1.514	1.489
Calculation Grid			10	10	10	
Distance	m	0.000	0.390	0.440	0.480	0.480

Get Data for Column:

Exit

TOTAL HEAT FLOW: 575.029 kW

Shape and Dimensions:

☐ Wall ☐ Cube ☒ Cylinder ☐ Sphere

Height: 12.0 m

Diameter: 6.9 m

Fix Value

Diagram Table

Calculate:

☒ Calculate all sheets ☐ Calculate active sheet

Рис. 64. Расчет потерь тепла при обжиге цинковых концентратов в печи КС

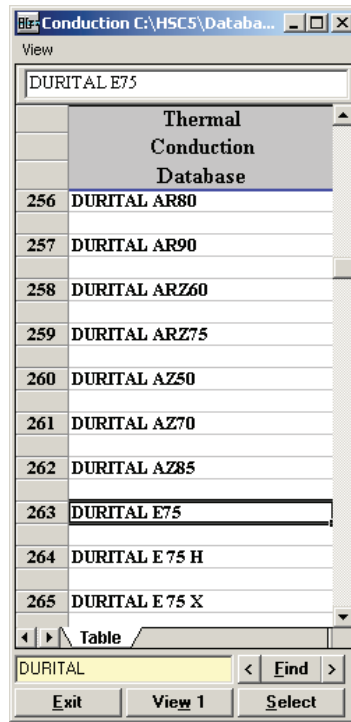


Рис. 65. Окно базы данных по свойствам материалов

Для поиска материала в нижней части окна имеется полоса для ввода, справа от которой находится кнопка Find (Найти). Указываем название DURITAL и нажимаем Find. Открывается список материалов DURITAL, в котором путем прокрутки ищем и выбираем DURITAL E75, затем нажимаем Select (Выбрать). Выбранный материал отображается на рабочем листе в позиции Material. Аналогично выбираем материалы остальных слоев.

Важная особенность данного пакета состоит в том, что он при дальнейшем расчете автоматически рассчитает для выбранных материалов коэффициенты теплопроводности, их значения будут приведены в строке Conduction k (Коэффициент теплопроводности). Данные для расчета заимствуются из базы данных по теплопроводности.

Для участков конвективного и радиационного теплообмена на этапе выбора материалов становятся активными кнопки Convection (Конвекция) и Radiation (Излучение). С их помощью следует перейти в окно соответствующей базы данных по конвективному и радиационному теплообмену, указать условия (свободная или вынужденная

конвекция, например), выбрать вид среды (газы, расплав) и поверхности и затем нажать **Select (Выбрать)**. Материал будет отображен в соответствующей расчетной колонке, при дальнейшем расчете пакет определит коэффициенты теплоотдачи от среды к стенке или от стенки к среде автоматически используя сведения из соответствующей базы данных.

Поскольку расчет будет проведен для трех рабочих листов **Wall**, **Roof** и **Bottom**, выбор материалов и назначение толщины слоев необходимо выполнить для каждого слоя. Поставив переключатель в позицию **Calculate All Sheets (Рассчитать все листы)**, обеспечим автоматическое обновление расчета для всех листов одновременно.

Укажем температуру рабочего пространства печи $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ и окружающего воздуха $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, далее щелкнем кнопку **Heat Flow (Тепловой поток)** и рассчитаем суммарные потери тепла. В нашем примере они равны 575.029 кВт .

Построим профили температур в цилиндрической стенке, своде и подине печи, щелкнув кнопку **Draw Diagram (Построение графика)**. Результат приведен на рис. 66.

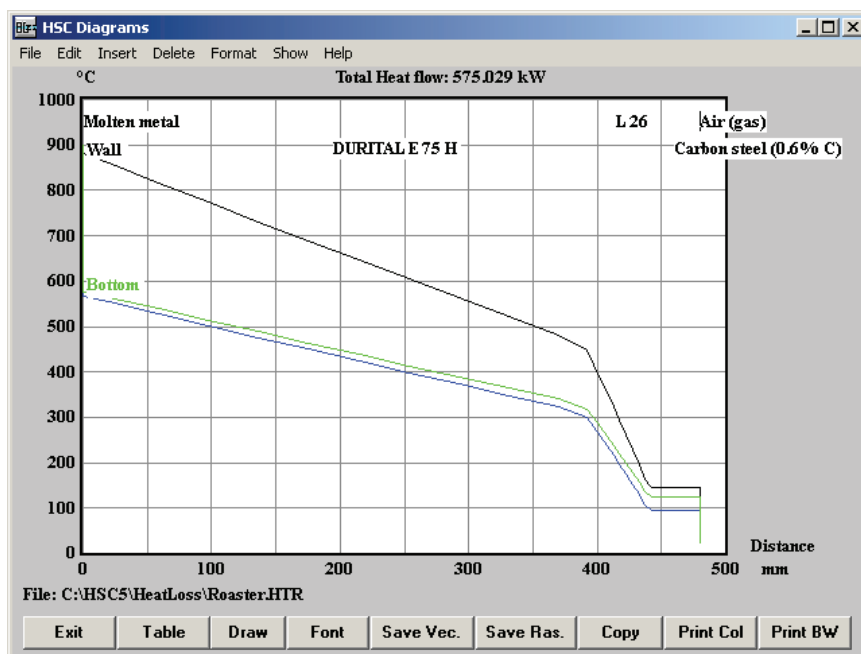


Рис. 66. Профили температур в стенке, своде и подине печи для обжига цинковых концентратов

4. Термодинамические расчеты в гидро- и электрометаллургии

4.1. Расчет равновесных потенциалов. Модуль Electrochemical Cell Equilibriums

В составе пакета программ HSC Chemistry имеется модуль, предназначенный для расчета равновесных потенциалов в электрохимических ячейках. Запустим модуль, нажав кнопку **Electrochemical Cell Equilibriums** в главном меню пакета. Для того чтобы понять, как работает данный модуль, воспользуемся одним из учебных файлов, поставляемых в составе пакета. В меню **File** выберем **Open** и в появляющемся списке отметим, например, **Leadbatt.ice**, затем нажмем **Открыть**. На экране появится рабочее окно, изображенное на рис. 67.

Данный файл предназначен для расчета потенциалов электрохимической цепи, образованной элементами свинцового кислотного аккумулятора: медным выводом анодной пластины, анодом из металлического свинца, электролитом, катодной пластиной из диоксида свинца, медным выводом катода. В этой электрохимической системе также присутствует газовая фаза и сульфат свинца.

Количество воды и кислоты в составе электролита задано исходя из соотношения масс свинца в катодных пластинах и диоксида свинца в анодных, характерного для конструкции аккумулятора. Например масса автомобильного аккумулятора около 20 кг, свинца в нем приблизительно 4 кг, или около 20 моль, диоксида свинца около 5 кг, или 20 моль, электролита — 1.5 кг.

В правой части рабочего окна **Cell Equilibrium** в зоне **Phase Data** для каждой фазы указано ее состояние (**Solid** — твердое, **Liquid** — жидкость, **Gas** — газ, **Metal** — металл). Для выводов отмечена полярность **Anode** или **Catode**, остальные участки электрохимической цепи отмечены **Other** — другое.

BSC Cell Equilibrium

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Help

A1 PHASE 1:

	SPECIES Formula	Temper. C°	Amount kmol	%
1	PHASE 1:	25.000	10.000	
2	N2(g)	25.000	10.000	
3	Copper	25.000	1.000	
4	Cu	25.000	1.000	
5	e-(Cu)	25.000		
6	Lead	25.000	20.000	
7	Pb	25.000	20.000	
8	e-(Pb)	25.000		
9	Electrolyte	25.000	74.250	
10	H2O	25.000	55.500	
11	H(+a)	25.000	12.500	
12	OH(-a)	25.000		
13	Pb(+2a)	25.000		
14	SO4(-2a)	25.000	6.250	
15	Lead-oxide	25.000	20.000	
16	PbO2	25.000	20.000	
17	e-(Pb)	25.000		
18	Copper	25.000	1.000	
19	Cu	25.000	1.000	
20	e-(Cu)	25.000		

Exit Ins Row Del Row Ins Phase Del Phase

Phase Data

Header: PHASE 1:
 Capacitance: 0.000
 Type: Gas
 Electrode: Other

Heading:
 Lead acid battery

Extra Balances:

5	1
7	2
8	1
Q	0

Temperature: 25.000 C
 Pressure: 1.000 bar

C:\HSC5\Cell\LEADBATT.ICE

Save Cell

Рис. 67. Окно исходного файла Electrochemical Cell Equilibriums

В зоне заголовка Header написан комментарий Lead Acid Battery, поскольку данный файл содержит расчет для свинцового кислотного аккумулятора.

В зоне Extra Balances в матричной форме указана степень окисления для участвующих веществ. Степень окисления для электрона равна 1. Запись 7 2 во второй строке следует понимать так: свинец на аноде отдает два электрона. В последней строке Q указана степень разряда. Степень разряда — это количество электричества, переносимого от анода к катоду до достижения равновесия. Изменяя это число, можно рассчитать равновесные потенциалы при разной степени разряда аккумулятора.

Задаем температуру и давление, при которых будем рассчитывать равновесные потенциалы. Исходный файл сохраняем, нажав Save (Сохранить).

Для дальнейшего расчета нажмем Cell — на экране получаем новое окно (рис. 68).

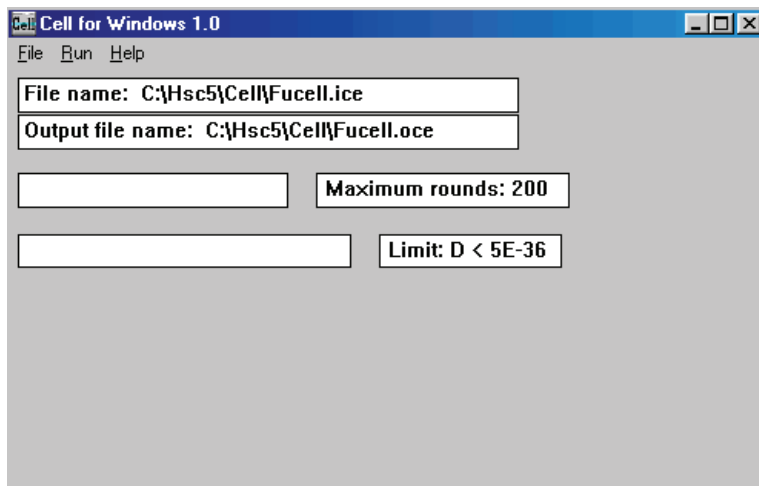


Рис. 68. Окно программы Cell для расчета равновесных потенциалов

Для выполнения расчета нажмем Run. Результаты расчета программа выдает в виде таблицы, просмотреть которую можно, нажав File и выбрав View. В таблице выводятся равновесные потенциалы для всех участков электрохимической цепи. При необходимости можно провести повторные расчеты, изменяя состав системы (электролита, например), температуру и степень разряда, что позволяет оценить влияние перечисленных факторов на равновесные потенциалы.

4.2. Диаграммы Пурбе. Модуль E-pH Diagrams

Диаграмма Пурбе (диаграмма преобладающих форм, E-pH диаграмма) — диаграмма, наглядно отображающая термодинамически устойчивые формы существования элементов (ионов, молекул, атомных кристаллов и металлов) в растворах при различных значениях водородного показателя pH и окислительно-восстановительного потенциала E. Предложена Марселем Пурбе, бельгийским химиком русского происхождения.

Для каждого элемента можно построить свою диаграмму Пурбе. Диаграммы Пурбе для одного элемента могут отличаться в зависимости от температуры, растворителя и присутствия лигандов в растворе. Однако, как правило, приводятся диаграммы Пурбе для водных растворов

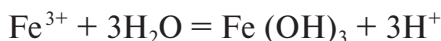
при 25 °С. Диаграммы Пурбе строятся на основании уравнения Нернста и стандартных окислительно-восстановительных потенциалов.

Диаграмма Пурбе — мощнейшее средство предсказания направления химических реакций соединений данного элемента. Из нее можно определить условия большинства кислотно-основных и окислительно-восстановительных реакций соединений данного элемента без учета взаимодействия с посторонними ионами. По ней можно предсказать процессы диспропорционирования и конпропорционирования разных форм, возможность выделения ими водорода и кислорода. Сопоставляя диаграммы Пурбе для двух элементов, можно предсказать окислительно-восстановительные реакции между их соединениями. Таким образом, диаграмма Пурбе для некоего элемента в сжатой форме отображает его неорганическую химию.

Весьма важные значения диаграммы Пурбе имеют в предсказании коррозии в разных условиях

Предсказание гидролиза. Если при каком-то значении pH существует гидроксид, то свободный ион при этом значении pH гидролизуеться.

Пример 1. На диаграмме Пурбе для железа (рис. 69) при $\text{pH} > 4$ устойчив $\text{Fe}(\text{OH})_3$, а Fe^{3+} неустойчив. Значит, при $\text{pH} > 4$ ион Fe^{3+} будет полностью гидролизироваться



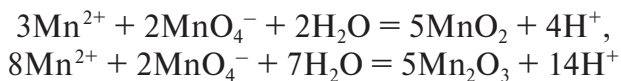
Гидролиз иона Fe^{3+} идет при $\text{pH} < 4$. Точное значение pH зависит от концентрации иона Fe^{3+} (нечеткая граница).

Предсказание конпропорционирования. Если при данном значении pH две формы разделены третьей, то эти две формы будут конпропорционировать с образованием третьей.

Пример 2. На диаграмме Пурбе для марганца при pH 0–3 Mn^{2+} и MnO_4^- разделены MnO_2 . Значит, Mn^{2+} и MnO_4^- будут конпропорционировать



Пример 3. На диаграмме Пурбе для марганца при pH 4–7 Mn^{2+} и MnO_4^- разделены двумя формами (MnO_2 , Mn_2O_3). Это значит, что Mn^{2+} и MnO_4^- будут конпропорционировать. При этом возможен два продукта, причем преобладающий продукт зависит от соотношения реагентов или взаимной скорости двух конкурирующих реакций:



Пример 4. На диаграмме Пурбе для марганца в диапазоне pH 0–14 между MnO_2 и MnO_4^- промежуточных форм нет. Значит, в этом диапазоне pH MnO_2 и MnO_4^- конпропорционировать не будут.

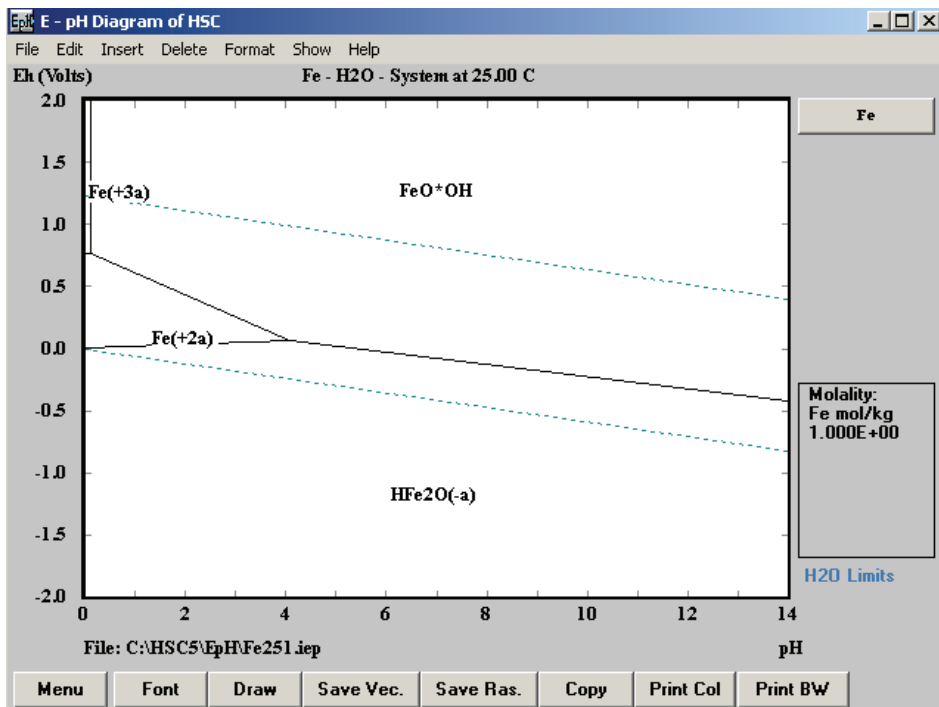


Рис. 69. Диаграмма Пурбе для железа и его соединений

Предсказание диспропорционирования. Если форма в данной степени окисления при данном pH на диаграмме Пурбе отсутствует, то она будет диспропорционировать на соседние формы, имеющиеся на диаграмме Пурбе.

Пример 5. На диаграмме Пурбе для марганца при $\text{pH} < 14$ отсутствует манганат MnO_4^{2-} (степень окисления марганца +6). Это значит, что при этих pH манганат будет диспропорционировать. Ближайшая устойчивая степень окисления снизу +4 (MnO_2), сверху +7 (MnO_4^-). Они и будут образовываться при диспропорционировании



Этот процесс, в частности, будет происходить при растворении твердого манганата в воде или при подкислении сильнощелочного раствора, в котором манганат устойчив.

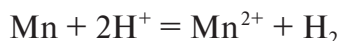
Пример 6. На диаграмме Пурбе для марганца соединения марганца (+3) отсутствуют вовсе. Это значит, что при растворении в воде соединений марганца (+3) они будут диспропорционировать на ближайшие устойчивые степени окисления +2 снизу (в виде Mn^{2+}) и +4 сверху (в виде MnO_2):



Предсказание вытеснения водорода. Если область существования данной формы лежит ниже области устойчивости воды (нижняя голубая линия на цветных диаграммах), то данная форма при соответствующих рН способна реагировать с водой, вытесняя водород.

Из-за кинетических проблем (то есть малой скорости подобных реакций) возникает т. н. эффект перенапряжения выделения водорода, и для реального выделения водорода соответствующая форма должна лежать ниже области устойчивости воды как минимум на 0.4–0.8 В. Кроме того, гидроксиды металлов пассивируют металл, поэтому в нейтральных и щелочных средах водород, как правило, не выделяется, даже если область существования металла лежит сильно ниже области устойчивости воды.

Пример 7. На диаграмме Пурбе (рис. 70) область существования марганца лежит заметно ниже нижней границы устойчивости воды. Значит, он способен вытеснять водород

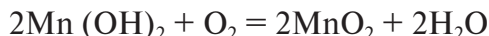


Это соответствует тому факту, что металл в ряду активности стоит левее водорода.

Предсказание окисления кислородом воздуха. Если область существования некой формы лежит заметно ниже верхней границы устойчивости воды, то эта форма может окисляться кислородом воздуха. При этом образуется форма, которую пересекает верхняя граница устойчивости воды.

Пример 8. На диаграмме Пурбе для марганца область существования $\text{Mn}(\text{OH})_2$ лежит сильно ниже верхней границы устойчивости воды

(верхняя пунктирная линия). Это значит, что он может быть окислен до Mn_3O_4 , Mn_2O_3 и в конце концов до MnO_2 (но не MnO_4^- , так как данная форма лежит выше области существования воды)



И действительно, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ на воздухе очень быстро коричневеет.

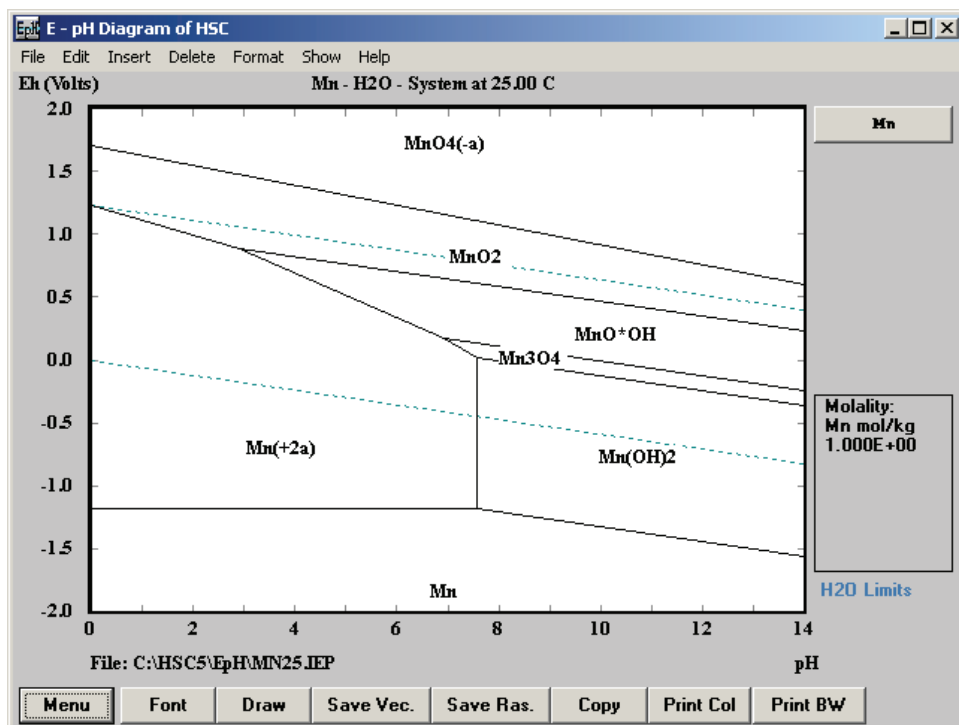


Рис. 70. Диаграмма Пурбе для марганца и его соединений

Пример 9. На диаграмме Пурбе для железа область существования металлического железа лежит намного ниже верхней границы существования воды. Это значит, что оно может быть окислено кислородом до $\text{Fe}(\text{OH})_3$, что мы и наблюдаем в процессе ржавления. При этом, поскольку процесс протекает долго, получаются дегидратированные формы (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и др.), которые более устойчивы термодинамически, но образуются медленно.

Окисление металлов кислородом происходит далеко не всегда за счет эффекта пассивирования.

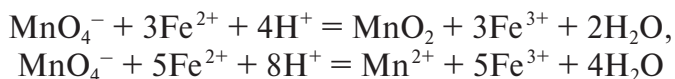
Предсказание выделения кислорода. Если некая форма целиком лежит выше области существования воды, она может разлагаться с выделением кислорода.

Пример 10. На диаграмме Пурбе для железа область существования ферратов FeO_4^{2-} лежит гораздо выше области существования воды (особенно в кислой области), поэтому при подкислении ферраты разлагаются с выделением кислорода

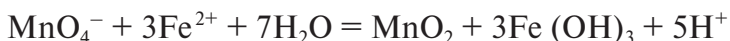


Предсказание окислительно-восстановительных реакций между соединениями двух элементов. Если при некотором pH форма существования одного элемента лежит заметно (хотя бы на 0.2 В) выше формы существования другого элемента, то вышележащая форма окислит нижележащую. При этом образуются формы, область устойчивости которых лежит между ними.

Пример 11. Область существования MnO_4^- (диаграмма для марганца) лежит выше, чем область существования Fe^{2+} (диаграмма для железа). Значит, MnO_4^- может окислять Fe^{2+} . В кислой среде при этом образуется Fe^{3+} и (в зависимости от соотношения реагентов) MnO_2 или Mn^{2+} :



В нейтральной среде образуются MnO_2 и $\text{Fe}(\text{OH})_3$:



С помощью диаграмм Пурбе наглядно отображаются свойства металлов в водном растворе в широком диапазоне pH. Рассмотрим диаграмму Пурбе для цинка (рис. 71).

Известные амфотерные свойства цинка на диаграмме подтверждаются наличием областей устойчивости ионов Zn^{2+} в кислой среде ($\text{pH} < 6$), ионов ZnO_2^{2-} в сильнощелочной среде ($\text{pH} > 14.5$). Область устойчивости металлического цинка ниже потенциала разложения воды соответствует условиям, при которых цинк растворяться не будет.

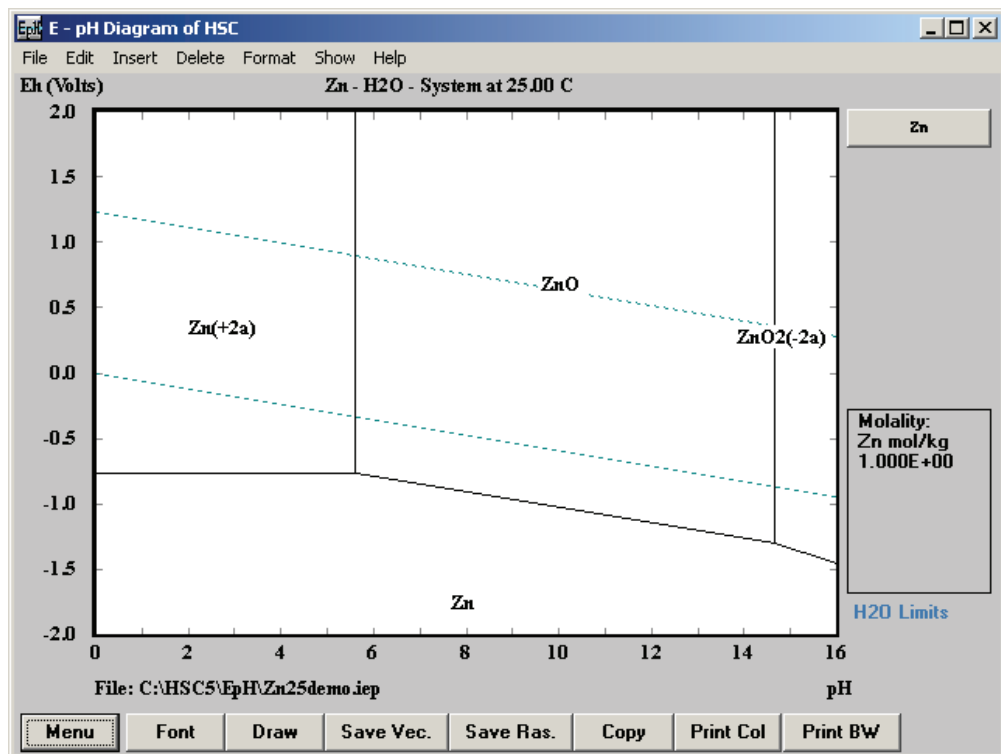


Рис. 71. Диаграмма Пурбе для цинка

4.3. Расчет автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата

Рассмотрим пример расчета автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата, имеющего следующий состав, мас. %: Zn 45, Cu 2, Fe 14.40, S 38.60. Для расчета рационального состава примем, что весь цинк представлен сфалеритом, медь присутствует в концентрате в виде халькопирита, часть железа связана с медью в халькопирите, остальное железо представлено пиритом.

Создадим с помощью расчетного модуля Heat and Material Balances файл расчета. Добавим к имеющимся расчетным листам новый лист, для чего используем команды меню **Insert, Sheet** и установим имя нового листа **Control**. Этот лист (рис. 72) в дальнейшем будем использовать для расчета рационального состава концентрата и управления

процессом выщелачивания путем изменения величин технологических параметров: массы исходного концентрата, состава подаваемого окислительного газа, концентрации кислоты.

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\ZnSLeaching.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

B15

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Leaching Control Sheet							
2								
3		Zn	Fe	Cu	S	%	Mass, kg	Leaching Degree
4	ZnS	45.00			22.07	67.07	67.07	98
5	FeS₂		12.64		14.52	27.16	27.16	40
6	CuFeS₂		1.76	2.00	2.02	5.78	5.78	50
7		45.00	14.40	2.00	38.60	100.00	100.00	
8						100.00		
9								
10	Mass	100.00	kg					
11								
12	O ₂ (g)	60.00	vol. %					
13								
14	H ₂ SO ₄ conc	22.00	mass %					
15								
16								
17								
18								
19								
20								

BAL IN1 OUT1 Control

Exit Stream < > BALANCE (1)

	kmol	kg	Nm ³	MJ	MJ
	0.465	0.000	-9.613	183.16	-0.06

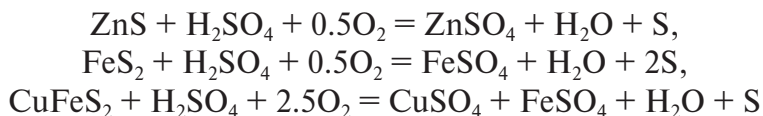
Рис. 72. Лист управления процессом и расчета рационального состава концентрата

В ячейках B10, B12, B14 можно вводить соответственно массу концентрата, объемное содержание кислорода в окислительном газе и концентрацию кислоты. Ячейки G4:G6 использованы для определения масс веществ в составе концентрата, поступающих на выщелачивание.

Выше, в ячейках A3:F8, проведен расчет рационального состава концентрата, состав которого задан в ячейках B7:E7 в соответствии со стехиометрией соединений ZnS, FeS₂ и CuFeS₂.

В ячейках H4:H6 задана степень разложения минералов при выщелачивании: сфалерит ZnS растворяется почти полностью, в то время как халькопирит CuFeS₂ лишь наполовину, а пирит FeS₂ еще меньше.

Основные реакции, по которым проведен дальнейший расчет, следующие:



Формируем приходную часть баланса (рис. 73) с учетом потоков твердого сульфидного концентрата (Concentrate), растворителя (Solvent) и подаваемого газа для окисления (Oxygen). Массы веществ в килограммах в составе концентрата задаем путем ссылок на соответствующие ячейки листа Control. При этом программа HSC пересчитывает массы в килограммах в соответствующее им число молей. Так, масса ZnS в 100 кг концентрата 67.066 кг, что равно 0.688 кмоль, FeS — 27.158 кг, или 0.226 кмоль, CuFeS₂ — 5.776 кг, или 0.031 кмоль.

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\ZnSLeaching.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

A10 N2(g)

	INPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Concentrate	25.000	0.946	100.000	0.023	0.00	-184.27
2	ZnS	25.000	0.688	67.066	0.017	0.00	-139.72
3	FeS2	25.000	0.226	27.158	0.005	0.00	-38.55
4	CuFeS2	25.000	0.031	5.776	0.001	0.00	-5.99
5	Solvent	40.000	24.359	514.566	0.510	28.44	-7433.69
6	H2SO4	40.000	0.946	92.791	0.050	1.99	-768.15
7	H2O	40.000	23.412	421.776	0.460	26.44	-6665.54
8	Oxygen	25.000	0.893	27.162	20.362	0.00	0.00
9	O2(g)	25.000	0.536	17.152	12.216	0.00	0.00
10	N2(g)	25.000	0.357	10.010	8.145	0.00	0.00
11							
12							
13							
14							
15							
16							
17							
18							

10 BAL IN1 OUT1 Control

Exit Stream < > BALANCE(1) kmol kg Nm³ MJ MJ

0.465 0.000 -9.613 183.16 -0.06

Рис. 73. Автоклавное выщелачивание цинкового концентрата.
Приходная часть баланса

В соответствии со стехиометрическими соотношениями выше-приведенных реакций растворения минералов определяем необходимое количество кислоты, введя в ячейку C6 на листе IN1 формулу

$=C3+C4+C5$. Необходимое количество кислоты составит 0.946 кмоль, или 92.791 кг.

Зададим в ячейке B14 листа Control массовое содержание кислоты в растворе, равное 22 %. Для определения массы воды на листе IN1 в ячейке D7 введем формулу $=D6/Control! B14*100$ и получим 421.776 кг воды.

Количество кислорода, необходимое для окисления по реакциям растворения минералов, рассчитываем, используя стехиометрические соотношения. В ячейке C9 листа IN1 запишем формулу $=0.5*C2+0.5*C4+2.5*C5$ и получим количество молей кислорода 0.536 кмоль.

Задав объемное содержание кислорода в газе равным 60 % в ячейке B12 листа Control и введя формулу $=C9*(100-Control! B12)/Control! B12$ в ячейку C10 на листе IN1, получим число молей азота, равное 0.357 кмоль.

На листе OUT1 (рис. 74) формируем расходную часть баланса.

Heat and Material Balance - C:\HSC5\Balance\ZnSLeaching.BAL

File Edit View Insert Delete Format Units Calculate Target Diagram Options Help

D2 =Control!G4*(100-Control!H4)/100

	OUTPUT SPECIES (1) Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H MJ	Total H MJ
1	Residual	130.000	0.165	20.524	0.004	1.18	-27.75
2	ZnS	130.000	0.014	1.341	0.000	0.07	-2.73
3	FeS2	130.000	0.136	16.295	0.003	0.94	-22.19
4	CuFeS2	130.000	0.016	2.888	0.001	0.17	-2.83
5	Solution	130.000	26.027	607.542	0.531	208.97	-7611.72
6	H2SO4	130.000	0.165	16.214	0.009	2.56	-132.02
7	ZnSO4	130.000	0.675	108.893	0.029	8.38	-651.73
8	FeSO4	130.000	0.106	16.146	0.004	1.22	-97.50
9	CuSO4	130.000	0.016	2.512	0.001	0.18	-11.94
10	H2O	130.000	24.193	435.842	0.475	192.50	-6722.66
11	S	130.000	0.871	27.936	0.013	4.12	4.12
12	Abgas	130.000	0.471	13.663	10.746	1.45	1.45
13	O2(g)	130.000	0.114	3.652	2.601	0.36	0.36
14	N2(g)	130.000	0.357	10.010	8.145	1.09	1.09
15	Heat Losses						20.00
16							
17							
18							
19							
20							

BAL IN1 OUT1 Control

Exit Stream < > BALANCE(1) kmol kg Nm³ MJ MJ

0.465 0.000 -9.613 183.16 -0.06

Рис. 74. Автоклавное выщелачивание цинкового концентрата.

Расходная часть баланса

Создаем потоки твердого остатка выщелачивания **Residual**, полученного раствора **Solution** и абгаза **Abgas**. В потоке **Residual** присутствуют оставшиеся нерастворенными минералы ZnS , FeS_2 и CuFeS_2 . Их массы в килограммах рассчитаем, используя степени разложения минералов, заданные нами на листе **Control** в ячейках H4:H6. Пересчет в количество молей произойдет автоматически.

В ячейках C6:C11 листа **OUT1** рассчитываем число молей компонентов раствора **Solution**, используя мольные соотношения реакций растворения минералов. Массу веществ, участвующих в каждой реакции, следует принимать с учетом степени разложения соответствующих минералов.

Рассчитываем количество молей кислорода в абгазе. Азот переходит в абгаз полностью.

Контролируем корректность расчетов, используя в меню команду **Calculate**, затем **Element Balans**. При наличии ошибок пакет информирует, что баланс по таким-то элементам не соблюдается. В этом случае необходимо проверить правильность расчетных формул в ячейках C6:C11 и C13:C14.

Если расчет материального баланса выполнен правильно, в контрольной ячейке строки **BALANCE** (1) в нижней части рабочих листов будет 0.000 кг.

Пакет рассчитывает скрытую (**Latent H**) и полную (**Total H**) энтальпии всех компонентов приходной и расходной части баланса и определяет разность энтальпий приходной и расходной частей. Отрицательное значение разности энтальпий означает положительный тепловой эффект, выделение избыточного тепла, приводящее к увеличению температуры продуктов. При отсутствии потерь тепла во внешнюю среду продукты процесса при этом нагреваются до адиабатической температуры. Фактически потери тепла происходят через стенки аппарата всегда. В данном случае при температуре исходных веществ и полученных продуктов, равной 25 °C (ее задает по умолчанию пакет), разность энтальпий составит 231 МДж. Зададим тепловые потери на листе **OUT1** в ячейке G15 равными 20 МДж (это значение необходимо предварительно рассчитать с помощью модуля **Heat Loss**, см. гл. 3, подглава 3.3). Для определения температуры продуктов нажмем **Calculate**, затем **Temperature Balans**. Пакет выдает сообщение о том, что температура продуктов достигнет 130 °C.

Изменим температуру всех потоков на листе OUT1, задав ее равной 130 °С. При этом в контрольной строке BALANCE (1) в ячейке будет практически 0 МДж, что свидетельствует о достижении теплового баланса при выбранных условиях проведения процесса.

Изменяя заданные параметры на листе Control, в частности содержание кислорода и концентрацию кислоты, можем наблюдать изменения в материальном и тепловом балансах.

Нетрудно видеть, что процесс весьма чувствителен к концентрации кислоты: увеличив ее с 22 до 25 мас. %, заметим, что количество избыточного тепла возрастает до 19.2 МДж, а это способно увеличить температуру продуктов до 139 °С.

Изменение концентрации кислорода в подаваемом газе влияет на температуру продуктов в меньшей степени, однако снижение концентрации кислоты может быть компенсировано увеличением содержания кислорода, и наоборот. Выполненный расчет дает возможность оценить направление и силу влияния содержания кислорода и концентрации кислоты на материальный и тепловой балансы процесса выщелачивания.

5. Работа пакета с другими приложениями Windows

5.1. Настройка пакета для работы с Windows Excel

Существует возможность использования баз данных пакета напрямую другими приложениями Windows, в частности электронными таблицами Microsoft Excel. Эта возможность предоставляется начиная с версии HSC 5.0 совместно с Excel 2000, а также в старших версиях пакета, таблиц Excel и операционной системы Windows.

В таком случае после активации становится доступным ряд встроенных функций, с помощью которых вычисляют энтальпию, энтропию, энергию Гиббса для определенного вещества или указанного технологического потока при данной температуре, его мольную теплоемкость, мольную массу, температуры плавления, кипения и другие параметры.

Для активации встроенных функций на данном компьютере необходимо иметь файл базы данных, файл библиотеки встроенных функций Excel и установить взаимодействие Excel с ними.

Открыв Excel, выбираем в меню **Сервис** пункт **Надстройки**, в открывшемся перечне доступных надстроек отмечаем галочкой пункт HSC Functions (рис. 75) и нажимаем кнопку ОК. Возможно, потребуется перезапустить Excel.

Если активация прошла успешно, становятся доступными встроенные функции, описание которых содержится в файле **AddInSample.xls**, по умолчанию он расположен в папке **HSC/AddIns** на диске **C**. Открыв этот файл с помощью Excel, увидим таблицу встроенных функций, в которой указаны их имена и аргументы, приведены примеры их использования и описание действия. В некоторых случаях потребуется указать путь к папке, в которой содержатся нужные для активации файлы.

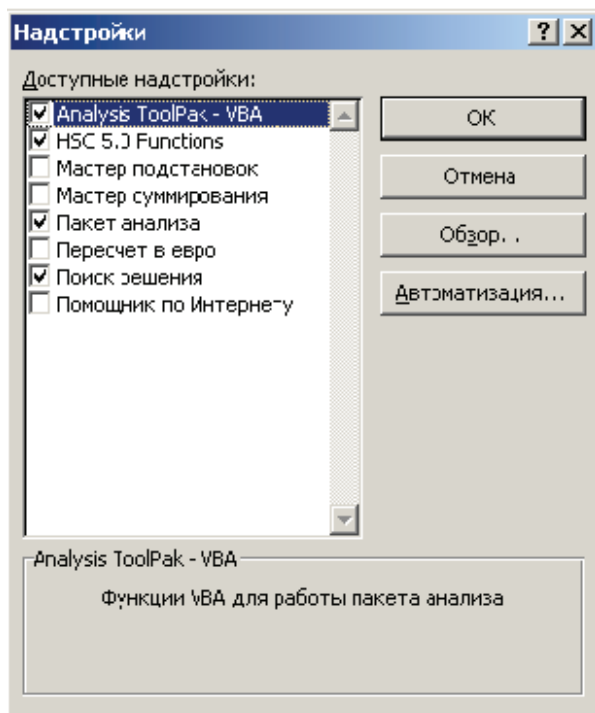


Рис. 75. Активация встроенных функций

По умолчанию при установке пакета HSC на компьютер создается папка HSC в корневом каталоге диска C. В этой папке имеется вложенная папка AddIns, в которой находится файл с описанием встроенных функций AddInSampl.xls и файл активации встроенных функций HSC5.xla. Для указания пути к данным файлам и библиотеке HSC_5Excel.dll следует запустить Excel, затем, используя пункты меню **Сервис, Макрос**, перейти в редактор **Visual Basic** и выполнить команды **Tools, References**. Далее в открывшейся панели необходимо поставить галочку в списке против HSC AddIns.

В версии HSC 5.0 имеется 45 функций, объединенных в следующие группы: общие, для индивидуальных веществ, для химических реакций, итерационные, для технологических потоков, температурно-независимые, вычисление мольных и массовых процентов, выборка данных из базы для вычисления теплоемкости вещества (рис. 76). В старших версиях пакета этот список расширен, число функций увеличено, добавлены функции для расчета равновесного состава и свойств минералов и технологических потоков.

A	B	C	D	E	F	G
2	HSC Chemistry 5.0 add-in functions in MS Excel 2000					
3	Examples	Red values are argument (input) values.				
5	Functions	Return Values	Arguments			Descripti
6	General	Return Value	Argument 1	Arg. 2	Arg. 3	Descripti
7	UNITS(T;E)	C and Mcal	C	Mcal		Changes
8	BAL(Equation)	2H2(g) + O2(g) = 2H2O	H2(g)+O2(g)=H2O(g)			Balanced
9	SPECIES(DBNo,Position)	Al(CH3COO)2(+a)	2	200		Species f
10	Species	Return Value	Argument 1	Arg. 2	Arg. 3	Descripti
11	H(Species;T)	-93.357	CO2(g)	100		Enthalpy
12	S(Species;T)	20.766	H2O(l)	100		Entropy (
13	CP(Species;T)	44.245	CH4(g)	100		Heat cap
14	G(Species;T)	-11.294	He(g)	100		Gibbs ene
15	HKG(Species;T)	-0.264	FeS	100		Enthalpy
16	HNM3 or HCM(Species;T)	0.023	O2(g)	100		Enthalpy
17	HLAT(Species;T)	0.000	H2O(l)	25		Enthalpy
18	Reaction equation	Return Value	Argument 1	Arg. 2	Arg. 3	Descripti
19	H(Equation;T)	-115.952	2H2(g) + O2(g) = 2H2O(g)	100		Enthalpy
20	S(Equation;T)	-22.299	2H2(g) + O2(g) = 2H2O(g)	100		Entropy c
21	CP(Equation;T)	-4.744	2H2(g) + O2(g) = 2H2O(g)	100		Heat cap
22	G(Equation;T)	-107.631	2H2(g) + O2(g) = 2H2O(g)	100		Gibbs ene
23	HKG(Equation;T)	-3.218	2H2(g) + O2(g) = 2H2O(g)	100		Enthalpy
24	K(Equation;T)	1.106E+63	2H2(g) + O2(g) = 2H2O(g)	100		Equilibriu
25	Iteration (reverse)	Return Value	Argument 1	Arg. 2	Arg. 3	Descripti
26	TATH(Species;H)	410.037	CO2(g)	-90		Temperat
27	TATS(Species;S)	430.915	CO2(g)	60		Returns t
28	TATCP(Species;CP)	144.756	CO2(g)	10		Temperat

Рис. 76. Таблица встроенных функций Excel

5.2. Использование встроенных функций и баз данных пакета HSC Chemistry в среде Excel

Общие функции позволяют настроить единицы измерений, определить стехиометрические коэффициенты в уравнениях химических реакций и найти вещество в базе данных по его порядковому номеру.

Для установки единиц измерений температуры и энергии служит функция =UNITS (T; E), имеющая два аргумента. Первый аргумент определяет единицы измерения температуры: С — градусы Цельсия, К — Кельвины. Второй аргумент устанавливает единицы измерения энергии: Mcal — мегакалории, MJ — мегаджоули.

Функция =BAL (Equation) в качестве аргумента использует выражение, описывающее химическую реакцию, и вычисляет стехиометрические коэффициенты для этой реакции. Возвращает выражение со стехиометрическими коэффициентами.

Функция =SPECIES (DBNo; Position) позволяет найти в базе данных нужное вещество по его номеру. Первый аргумент — номер базы данных. Для пользовательской базы данных (Own Database) он равен 1, для основной (Main Database) — 2. Например, пирит FeS_2 в основной базе данных имеет номер 14379. В этом случае выражение =SPECIES (2;14379) возвращает значение FeS_2 , являющееся формулой искомого вещества.

Следующая группа функций Species вычисляет термодинамические функции индивидуального вещества: =H (Species; T) — мольную энтальпию, =S (Species; T) — мольную энтропию, =CP (Species; T) — мольную теплоемкость и =G (Species; T) — мольную энергию Гиббса. Все перечисленные функции используют два аргумента: первый — формулу вещества, второй — температуру. Функции возвращают вычисленные значения. Следует помнить о том, какие единицы измерений были ранее установлены функцией =UNITS (T; E), иначе возможны ошибки.

Аналогично описанным выше работают функции =HKG (Species; T) и =HNM3 (Species; T), возвращая удельную энтальпию, рассчитанную на 1 кг массы вещества либо на 1 м³ газообразного вещества при нормальных условиях соответственно.

Функция =HLAT (Species; T) возвращает значение теплоты фазового перехода вещества при заданной температуре T в расчете на моль.

Следующая группа функций Reaction Equation вычисляет изменение термодинамических функций в ходе химической реакции, заданной в виде выражения в качестве первого аргумента Equation при заданной температуре T (второй аргумент). Так, функция =H (Equation; T) возвращает значение изменения энтальпии, =S (Equation; T) — энтропии, =CP (Equation; T) — мольной теплоемкости, =G (Equation; T) — энергии Гиббса. Функция =HKG ((Equation; T) возвращает значение изменения энтальпии на 1 кг массы веществ, участвующих в реакции, функция =K ((Equation; T) выдает значение константы равновесия химической реакции при заданной температуре.

Группа итерационных обратных функций предназначена для расчета температуры, при которой термодинамические функции вещества принимают заданное значение. Так, функция =TATH (Species; H) возвращает значение температуры, при которой энтальпия данного вещества (задается выражением Species) равна H. Аналогично работают функции =TATS ((Species; S), =TATCP ((Species; CP) и TATG

((Species; G), рассчитывая и возвращая значения температуры, при которой энтропия, мольная теплоемкость и энергия Гиббса принимают заданные значения.

Аргументы описанных выше функций могут быть заданы непосредственно в выражениях функций либо могут являться ссылками на соответствующие ячейки таблиц Excel. Если выражения для формул веществ и уравнений химических реакций задаются непосредственно как аргумент функции, они должны быть заключены в кавычки, иначе Excel выдаст ошибку и откажется вычислять значение встроенной функции. В том случае, когда используются ссылки на содержимое ячеек, этого не требуется.

Для расчета термодинамических характеристик технологических потоков предназначена группа функции Flow. Так, функция =FLOWH (Species; Amount; T) рассчитывает и возвращает значение энтальпии технологического потока, в котором присутствуют вещества Species в количестве Amount при температуре T. Аргументы Species и Amount представляют собой массивы ячеек. Например, для потока воздуха, состоящего из азота, кислорода и аргона в количестве 0.78, 0.21 и 0.01 моль соответственно, подаваемого в печь в качестве дутья при температуре 100 °C, энтальпия может быть рассчитана по формуле =FLOW (E34:E36; H34:H36; 100), при этом в ячейках E34:E36 содержатся формулы N2 (g), O2 (g), Ar, а в H34:H36 — количества N₂, O₂, Ar соответственно 0.78, 0.21 и 0.01 моль. Другие функции этой группы =FLOWS (Species; Amount; T), =FLOWCP (Species; Amount; T) и =FLOWG (Species; Amount; T) работают аналогично и возвращают значения энтальпии, мольной теплоемкости и энергии Гиббса соответственно.

В группу температурно-независимых функций входят 12 функций, возвращающих характеристики заданного вещества: =STRUCT (Species) — выдает структурную формулу, =CHNAME (Species) — химическое наименование, =CONAME (Species) — тривиальное (общеупотребительное) наименование, CAN (Species) — номер вещества в классификаторе Chemical Abstract Number, =MW (Species) — мольную массу, =DE (Species) — плотность, =MP (Species) — температуру плавления, =BP (Species) — температуру кипения, =REF (Species) — ссылку на литературный источник, из которого заимствованы данные в базу, REL (Species) — уровень надежности справочных данных.

Функции =MOLP (Species1; Species2) и =WTP (Species1; Species2) вычисляют мольный и массовый процент вещества Species1 в веществе Species2.

Группа функций, зависящих от теплоемкости, включает 7 функций: =CPFUNCTION (Species) — возвращает формулу для определения мольной теплоемкости заданного вещества, =CPA (Species), =CPB (Species), =CPC (Species), =CPD (Species) — коэффициенты полинома для вычисления мольной теплоемкости, TMIN (Species) и TMAX (Species) — минимальную и максимальную температуры, ограничивающие диапазон, в котором действительно выражение для определения мольной теплоемкости.

Богатый набор встроенных функций позволяет использовать их в среде электронных таблиц Excel для проведения термодинамических, теплотехнических и технологических расчетов металлургических процессов.

Следует помнить о том, что программы, входящие в пакет HSC Chemistry, являются приложениями Windows. Это означает, что легко осуществить обмен данными через буфер обмена с другими программами, в частности с Excel. Работа в Excel со встроенными функциями HSC дает возможность использовать комментарии к расчету и названия технологических потоков на русском языке, представлять графически полученные расчетные данные с помощью Мастера диаграмм, задействовать функцию отката (Undo) для устранения возникших ошибок. Перечисленные возможности отсутствуют в программах пакета HSC.

Появляется дополнительная возможность использовать ранее созданные с помощью Excel расчетные файлы. Например, файл с расчетом рационального состава концентрата может быть использован как источник данных для последующего расчета материального, а затем и теплового балансов технологического процесса.

Заключение

Пакет прикладных программ HSC Chemistry содержит набор средств, позволяющих радикально снизить затраты труда на проведение металлургических расчетов при одновременном повышении их качества. Проверенные алгоритмы вычислений, использование надежных исходных данных, заимствуемых из электронной базы данных, исключают возможные ошибки.

Совместная работа в среде электронных таблиц Excel, дополненных возможностями встроенных функций HSC Chemistry, дает еще больше преимуществ в сравнении с традиционными приемами расчетов, которые сопряжены с возможностью возникновения ошибок или некорректных исходных данных.

Сокращение времени, необходимого для расчета металлургического процесса, позволяет реализовать многовариантный расчет с изменением ряда технологических параметров, таких как состав сырья, количество и состав дутья, флюсов, и выбрать оптимальный режим.

Результаты расчетов легко могут быть представлены графически, в виде технологической схемы с наложением исходных данных и ожидаемых результатов. Варьируя технологические параметры с помощью такой модели, легко оценить направление и степень влияния каждого из них на результат процесса, что особенно важно для обучения технологического персонала. Фактически подобные схемы являются тренажерами.

Вместе с тем надо отдавать себе отчет в том, что алгоритмы вычислений в пакете HSC Chemistry базируются на определенном физико-химическом понимании технологического процесса. Чем лучше он изучен, тем достовернее результат расчета. Поэтому надежность расчетов возрастает в том случае, когда их автор хорошо понимает сущность процесса, представляет набор основных химических реакций, причины теплогенерации, механизм потерь тепла.

Обладая большими возможностями, пакет HSC Chemistry требует некоторых усилий по его освоению. Использование пакета невозможно без навыков, которые появляются при постоянной практике. Лишь в этом случае пакет становится эффективным и надежным инструментом, способным поднять работу по проектированию новых, анализу и оптимизации существующих технологических процессов на принципиально более высокий уровень. Не будет преувеличением утверждать, что овладение приемами расчетов с применением пакетов прикладных программ, одним из которых является HSC Chemistry, является совершенно необходимым для компетентного специалиста в области металлургии.

Рекомендуемый библиографический список

HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with this extensive Thermochemical Database [Электронный ресурс]. / Outotec Research Oy Information Service, Finland. Режим доступа: www.outotec.com/hsc. Загл. с экрана.

Набойченко С. С. Расчеты гидрометаллургических процессов : учебное пособие / С. С. Набойченко, А. А. Юнь. М. : МИСИС, 1995. 428 с.

Расчеты пиропроцессов и печей цветной металлургии / Д. А. Димидовский [и др.]. М. : Metallurgizdat, 1963. 400 с.

Бледнов Б. П. Расчеты по металлургии меди и никеля / Б. П. Бледнов, В. Е. Дульнева. Красноярск : ГУЦМиЗ, 2004. 120 с.

Оглавление

Введение	3
1. Общие сведения о пакете прикладных программ HSC Chemistry	5
1.1. Назначение пакета	5
1.2. Развитие пакета. Увеличение функциональных возможностей и числа баз данных	7
1.3. Состав пакета, взаимодействие основных модулей	9
1.4. Базы данных в составе пакета	10
2. Термодинамические расчеты	22
2.1. Модуль Reaction Equation (Уравнения реакций)	22
2.2. Модуль Equilibrium Composition (Равновесный состав)	31
2.3. Диаграммы устойчивости фаз. Модуль Tpp-Diagrams и Lpp-Diagrams	60
3. Технологические и теплотехнические расчеты	67
3.1. Расчет рационального состава. Модули Mineralogy Iterations и Composition Conversions	67
3.2. Модуль Heat and Material Balances (Тепловые и материальные балансы)	74
3.3. Модуль Heat Loss (Тепловые потери)	92
4. Термодинамические расчеты в гидро- и электрометаллургии	101
4.1. Расчет равновесных потенциалов. Модуль Electrochemical Cell Equilibriums	101
4.2. Диаграммы Пурбе. Модуль E-pH Diagrams	103
4.3. Расчет автоклавного выщелачивания сульфидного цинкового концентрата	109
5. Работа пакета с другими приложениями Windows	115
5.1. Настройка пакета для работы с Windows Excel	115
5.2. Использование встроенных функций и баз данных пакета HSC Chemistry в среде Excel	117
Заключение	121
Рекомендуемый библиографический список	123



АГЕЕВ НИКИФОР ГЕОРГИЕВИЧ

кандидат технических наук, профессор кафедры металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ имени первого Президента России Б. Н. Ельцина



НАБОЙЧЕНКО СТАНИСЛАВ СТЕПАНОВИЧ

профессор, доктор технических наук, член-корреспондент РАН